

IAP20 Rec'd PCT/EP 26 JAN 2006

Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Stahlbauteils

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Stahlbauteils mit kathodischem Korrosionsschutz, sowie einen Korrosionsschutz für Stahlbleche, sowie Bauteile aus Stahlblechen mit dem Korrosionsschutz.

Niedrig legierte Stahlbleche, insbesondere für den Karosseriebau sind, nachdem sie durch geeignete Umformschritte entweder durch Warmwalzen oder Kaltwalzen erzeugt wurden, nicht korrosionsbeständig. Dies bedeutet, dass sich schon nach relativ kurzer Zeit und aufgrund der Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche Oxidation einstellt.

Es ist bekannt, Stahlbleche vor Korrosion mit entsprechenden Korrosionsschutzschichten zu schützen. Nach DIN-50900, Teil 1 ist Korrosion die Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. Um Korrosionsschäden zu vermeiden, wird Stahl üblicherweise geschützt, damit er den Korrosionsbelastungen während der geforderten Nutzungsdauer Stand hält. Die Vermeidung von Korrosionsschäden kann durch die Beeinflussung der Eigenschaften der Reaktionspartner und/oder durch Änderungen der Reaktionsbedingungen, Trennung des metallischen Werkstoffs vom korrosiven

Medium durch aufgebraachte Schutzschichten sowie durch elektrochemische Maßnahmen erfolgen.

Nach DIN 50902 ist eine Korrosionsschutzschicht eine auf einem Metall oder im oberflächennahen Bereich eines Metalls hergestellte Schicht, die aus einer oder mehreren Lagen besteht. Mehrlagige Schichten werden auch als Korrosionsschutzsysteme bezeichnet.

Mögliche Korrosionsschutzschichten sind beispielsweise organische Beschichtungen, anorganische Beschichtungen und metallische Überzüge. Der Sinn metallischer Korrosionsschutzschichten besteht darin, der Stahloberfläche für einen möglichst langen Zeitraum die Eigenschaften des Auflagewerkstoffes zu übertragen. Die Wahl eines wirksamen metallischen Korrosionsschutzes setzt dementsprechend die Kenntnis der korrosionschemischen Zusammenhänge im System Stahl/Überzugsmetall/angreifendes Medium voraus.

Die Überzugsmetalle können gegenüber Stahl elektrochemisch edler oder elektrochemisch unedler sein. Im ersten Fall schützt das jeweilige Überzugsmetall den Stahl allein durch die Bildung von Schutzschichten. Man spricht von einem sogenannten Barriereschutz. Sobald die Oberfläche des Überzugmetalls Poren aufweist oder verletzt wurde, bildet sich in Gegenwart von Feuchtigkeit ein "Lokalelement", bei dem der unedle Partner also das zu schützende Metall, angegriffen wird. Zu den edleren Überzugsmetallen gehören Zinn, Nickel und Kupfer.

Unedlere Metalle bilden auf der einen Seite schützende Deckschichten; auf der anderen Seite werden sie, da sie gegenüber dem Stahl unedler sind, bei Undichtigkeiten der Schicht zusätzlich angegriffen. Im Falle einer Verletzung einer derartigen Überzugsschicht wird der Stahl dementsprechend nicht ange-

griffen, sondern durch die Bildung von Lokalelementen zunächst das unedlere Überzugsmetall korrodiert. Man spricht von einem sogenannten galvanischen oder kathodischen Korrosionsschutz. Zu den unedleren Metallen gehört beispielsweise Zink.

Metallische Schutzschichten werden nach verschiedenen Verfahren aufgebracht. Je nach Metall und Verfahren ist die Verbindung der Stahloberfläche chemischer, physikalischer oder mechanischer Art und reicht von der Legierungsbildung und Diffusion bis zur Adhäsion und bloßen mechanischen Verklammerung.

Die metallischen Überzüge sollen ähnliche technologische und mechanische Eigenschaften wie Stahl besitzen und sich auch gegenüber mechanischen Beanspruchungen oder plastischen Umformungen ähnlich wie Stahl verhalten. Die Überzüge sollen also entsprechend bei der Umformung nicht beschädigt werden und auch von Umformungsvorgängen nicht beeinträchtigt werden.

Beim Aufbringen von Schmelztauchüberzügen wird das zu schützende Metall in flüssige Metallschmelzen eingetaucht. Durch das Schmelztauchen bilden sich an der Phasengrenze Stahl-Überzugsmetall entsprechende Legierungsschichten aus. Ein Beispiel hierfür ist das Feuerverzinken.

Beim kontinuierlichen Feuerverzinken wird das Stahlband durch ein Zinkbad geführt, wobei das Zinkbad eine Temperatur von rund 450°C besitzt. Die Schichtdicke - typischerweise 6 - 20 µm - wird durch Abstreifen des überschüssigen, mit dem Band ausgeschöpften Zinks mit Schlitzdüsen (Luft oder Stickstoff als Abstreifmedium) eingestellt. Feuerverzinkte Erzeugnisse weisen einen hohen Korrosionswiderstand, eine gute Schweißeignung und Umformbarkeit auf, ihre Haupteinsatzgebiete sind die Bau-, Automobil- und Hausgeräteindustrie.

Zudem ist die Herstellung eines Überzugs aus einer Zink-Eisenlegierung bekannt. Hierfür werden diese Erzeugnisse nach dem Feuerverzinken bei Temperaturen oberhalb des Zinkschmelzpunktes, meistens zwischen 480°C und 550°C einer Diffusionsglühung unterzogen. Dabei wachsen die Zink-Eisenlegierungsschichten und zehren die darüberliegende Zinkschicht auf. Dieses Verfahren wird mit "Galvannealing" bezeichnet. Die so erzeugte Zink-Eisenlegierung besitzt ebenfalls einen hohen Korrosionswiderstand, gute Schweißbeignung und Umformbarkeit. Haupteinsatzgebiete sind die Automobil- und Hausgeräteindustrie. Darüber hinaus können durch Schmelztauchen auch andere Überzüge aus Aluminium, Aluminium-Silizium, Zink-Aluminium und Aluminium-Zink-Silizium hergestellt werden.

Ferner ist die Herstellung elektrolytisch abgeschiedener Metallüberzüge bekannt, d.h. die elektrolytische, also unter Stromdurchgang erfolgende Abscheidung metallischer Überzüge aus Elektrolyten.

Die elektrolytische Beschichtung ist auch bei solchen Metallen möglich, die sich durch Schmelztauch-Verfahren nicht auftragen lassen. Übliche Schichtdicken bei elektrolytischen Beschichtungen liegen meist zwischen 2,5 und 10 µm, sie sind damit im Allgemeinen geringer als bei Schmelztauchüberzügen. Einige Metalle, z.B. Zink, erlauben auch Dickschichtüberzüge bei elektrolytischer Beschichtung. Elektrolytisch verzinkte Bleche werden vorwiegend in der Automobilindustrie eingesetzt, aufgrund der hohen Oberflächengüte werden diese Bleche vor allen Dingen im Außenhautbereich eingesetzt. Sie besitzen eine gute Umformbarkeit, Schweißbeignung und Lagerfähigkeit sowie gut lackierbare und matte Oberflächen.

Insbesondere im Automobilbau besteht eine Bestrebung, die Rohkarosse immer leichter auszubilden. Dies hängt einerseits da-

mit zusammen, dass leichtere Fahrzeuge weniger Kraftstoff verbrauchen, zum anderen werden Fahrzeuge mit immer mehr Zusatzfunktionen und Zusatzaggregaten ausgestattet, welche eine Gewichtserhöhung mit sich bringen, welche durch eine leichtere Rohkarosse kompensiert werden soll.

Gleichzeitig steigen jedoch die Sicherheitsanforderungen für Kraftfahrzeuge, wobei für die Sicherheit der Personen in einem Kraftfahrzeug und deren Schutz bei Unfällen die Karosserie verantwortlich ist. Entsprechend besteht eine Forderung, bei leichteren Karosserierohgewichten eine erhöhte Sicherheit bei Verunfallung herbeizuführen. Dies gelingt nur dadurch, dass insbesondere im Bereich der Fahrgastzelle Werkstoffe mit einer erhöhten Festigkeit eingesetzt werden.

Um die geforderten Festigkeiten zu erzielen, ist es notwendig, Stahlsorten zu verwenden, die verbesserte Eigenschaften mechanischer Art haben bzw. die verwendeten Stahlsorten so zu behandeln, dass sie die geforderten mechanischen Eigenschaften haben.

Um Stahlbleche mit einer erhöhten Festigkeit auszubilden, ist es bekannt, Stahlbauteile in einem Schritt zu formen und gleichzeitig zu härten. Dieses Verfahren wird auch "Presshärten" genannt. Hierbei wird ein Stahlblech auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur, üblicherweise oberhalb 900°C, erhitzt und anschließend in einem kalten Werkzeug umgeformt. Das Werkzeug verformt hierbei das heiße Stahlblech, welches aufgrund des Oberflächenkontaktes zur kalten Form sehr schnell abkühlt, so dass die an sich bekannten Härteeffekte bei Stahl auftreten. Zudem ist es bekannt, das Stahlblech zunächst umzuformen und anschließend in einer Kalibrierpresse das umgeformte Stahlblechbauteil abzukühlen und zu härten. Im Gegensatz zum ersteren Verfahren ist hierbei von Vorteil, dass

das Blech in kaltem Zustand umgeformt wird und hierdurch komplexere Formgebungen möglich sind. Bei beiden Verfahren wird das Blech jedoch durch die Erhitzung oberflächlich verzundert, so dass nach dem Umformen und dem Härten die Blechoberfläche gereinigt werden muss, beispielsweise durch Sandstrahlen. Anschließend wird das Blech beschnitten und ggf. werden notwendige Löcher eingestanz. Hierbei ist von Nachteil, dass die Bleche bei der mechanischen Bearbeitung eine sehr hohe Härte aufweisen und die Bearbeitung somit aufwendig wird und insbesondere ein hoher Werkzeugverschleiß besteht.

Die US 6,564,604 B2 hat zum Ziel Stahlbleche zur Verfügung zu stellen, welche anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen werden, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Teilen durch das Presshärten dieser beschichteten Stahlbleche zur Verfügung zu stellen. Hierbei soll trotz der Temperaturerhöhung sichergestellt sein, dass das Stahlblech nicht entkohlt und die Oberfläche des Stahlbleches nicht vor, während und nach dem Heißpressen oder der Wärmebehandlung oxidiert. Hierfür soll eine legierte intermetallische Mischung auf die Oberfläche vor oder nach dem Stanzen aufgebracht werden, welche einen Schutz gegen Korrosion und Entkohlung leisten soll und zudem eine Schmierfunktion bieten kann. In einer Ausführungsform schlägt diese Druckschrift vor, eine übliche, offenbar elektrolytisch aufgebrachte Zinkschicht zu verwenden, wobei sich diese Zinkschicht mit dem Stahlsubstrat bei einem nachfolgenden Austenitisieren des Blechsubstrats in eine homogene Zn-Fe-Legierungsschicht umwandeln soll. Dieser homogene Schichtaufbau wird anhand von mikroskopischen Aufnahmen belegt. Im Gegensatz zu früheren Annahmen soll diese Beschichtung eine mechanische Widerstandskraft besitzen, die sie davor schützt, zu schmelzen. In der Praxis zeigt sich eine solche Wirkung jedoch nicht. Zusätzlich soll die Verwendung von Zink oder Zinklegierungen einen kathodischen Schutz der Kanten bieten, wenn

Schnitte vorhanden sind. Bei dieser Ausführungsform ist jedoch von Nachteil, dass mit einer solchen Beschichtung - entgegen den Angaben in dieser Druckschrift - jedoch an den Kanten kaum ein kathodischer Korrosionsschutz und im Bereich der Blechfläche, bei Verletzungen der Schicht, nur ein schlechter Korrosionsschutz erzielt wird.

Im zweiten Beispiel der US 6,564,604 B2 wird eine Beschichtung angegeben, die zu 50% bis 55% aus Aluminium und zu 45% bis 50% aus Zink mit ggf. kleinen Mengen von Silizium besteht. Eine solche Beschichtung ist an sich nicht neu und unter dem Markennamen Galvalume® bekannt. Es wird angegeben, dass die Beschichtungsmetalle Zink und Aluminium mit Eisen eine homogene Zink-Aluminium-Eisen-Legierungsbeschichtung bilden soll. Bei dieser Beschichtung ist von Nachteil, dass hiermit ein ausreichender kathodischer Korrosionsschutz nicht mehr erreicht wird, bei der Anwendung im Presshärteverfahren jedoch der überwiegende Barrierschutz, der hiermit erreicht wird, nicht ausreicht, da teilbereichsweise Verletzungen der Oberfläche unvermeidlich sind. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das in dieser Druckschrift beschriebene Verfahren nicht in der Lage ist, das Problem zu lösen, dass im Allgemeinen kathodische Korrosionsbeschichtungen auf Basis von Zink nicht geeignet sind, Stahlbleche zu schützen, die nach der Beschichtung einer Wärmebehandlung ausgesetzt werden sollen und zudem möglicherweise einen weiteren Formgebung- bzw. Umformschritt unterworfen werden.

Aus der EP 1 013 785 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Blechbauteils bekannt, wobei das Blech auf der Oberfläche eine Aluminiumschicht oder eine Aluminiumlegierungsschicht besitzen soll. Ein mit derartigen Beschichtungen versehenes Blech soll einem Presshärteprozess unterzogen werden, wobei als mögliche Beschichtungslegierungen angegeben werden, eine

Legierung mit 9-10% Silizium, 2-3,5% Eisen, Rest Aluminium mit Verunreinigungen und eine zweite Legierung mit 2-4% Eisen und der Rest Aluminium mit Verunreinigungen. Derartige Beschichtungen sind an sich bekannt und entsprechen der Beschichtung eines feueraluminierten Stahlblechs. Bei einer derartigen Beschichtung ist von Nachteil, dass hierdurch lediglich ein sogenannter Barrierschutz erreicht wird. In dem Moment, in dem eine solche Barrierschutzschicht verletzt ist oder bei Rissen in der Fe-Al-Schicht, wird das Grundmaterial, in diesem Fall der Stahl, angegriffen und korrodiert. Eine kathodische Schutzwirkung ist nicht vorhanden.

Ferner ist von Nachteil, dass auch eine solche feueraluminierte Beschichtung beim Aufheizen des Stahlblechs auf die Austenitisierungstemperatur und dem anschließenden Presshärteschritt so weit chemisch und mechanisch beansprucht wird, dass das fertiggestellte Bauteil eine nicht ausreichende Korrosionsschutzschicht besitzt. Im Ergebnis kann somit festgehalten werden, dass eine derartige feueraluminierte Schicht für das Presshärten komplexer Geometrien, d.h. für das Erhitzen eines Stahlblechs auf eine Temperatur, die über der Austenitisierungstemperatur liegt, nicht gut geeignet ist.

Aus der DE 102 46 614 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Strukturbauteils für den Fahrzeugbau bekannt. Dieses Verfahren soll die Probleme der zuvor genannten europäischen Patentanmeldung 1 013 785 A1 lösen. Insbesondere wird angegeben, dass sich beim Tauchverfahren gemäß der europäischen Patentanmeldung 1 013 785 A eine intermetallische Phase bereits beim Beschichten des Stahls bilden würde, wobei diese Legierungsschicht zwischen dem Stahl und der eigentlichen Beschichtung hart und spröde sei und beim Kaltformen reißen würde. Hierdurch würden sich Mikrorisse bis zu einem Grad bilden, dass sich die Beschichtung selbst vom Grundwerkstoff ablöst

und somit ihre Schutzfunktion verliert. Die DE 102 46 614 A1 schlägt daher vor, eine Beschichtung als Metall oder einer Metalllegierung mittels eines galvanischen Beschichtungsverfahrens in organischer, nicht wässriger Lösung aufzubringen, wobei ein besonders gut geeignetes und daher bevorzugtes Beschichtungsmaterial Aluminium oder eine Aluminiumlegierung sei. Alternativ würden sich auch Zink oder Zinklegierungen eignen. Ein derartiges beschichtetes Blech kann anschließend kalt vorgeformt und warm fertiggeformt werden. Bei diesem Verfahren ist jedoch von Nachteil, dass eine Aluminiumbeschichtung, auch wenn sie elektrolytisch aufgebracht wurde, bei einer Verletzung der Oberfläche des fertigen Bauteils keinen Korrosionsschutz mehr bietet, da die Schutzbarriere durchbrochen wurde. Bei einer elektrolytisch abgeschiedenen Zinkbeschichtung ist von Nachteil, dass beim Aufheizen für das Warmumformen das Zink zum großen Teil oxidiert und für einen kathodischen Schutz nicht mehr zur Verfügung steht. Unter Schutzgasatmosphäre dampft das Zink ab.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Herstellen eines Bauteils aus gehärtetem Stahlblech mit einem verbesserten kathodischen Korrosionsschutz zu schaffen.

Die Aufgabe wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in Unteransprüchen gekennzeichnet.

Eine weitere Aufgabe ist es, einen kathodischen Korrosionsschutz für Stahlbleche zu schaffen, die einer Umformung und Härtung unterworfen werden.

Die Aufgabe wird mit einem Korrosionsschutz mit den Merkmalen des Anspruches 27 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den hiervon abhängigen Unteransprüchen gekennzeichnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, auf ein härtbares Stahlblech eine Beschichtung aus einer Mischung bestehend im Wesentlichen aus Zink und einem oder mehreren sauerstoffaffinen Elementen, wie Magnesium, Silizium, Titanium, Calcium, Aluminium, Bor und Mangan mit einem Gehalt von 0,1 bis 15 Gew.-% an dem sauerstoffaffinen Element aufzubringen und das beschichtete Stahlblech zumindest teilbereichsweise unter Zutritt von Sauerstoff auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur der Blechlegierung zu erwärmen und davor oder anschließend umzuformen, wobei das Blech nach einer ausreichenden Erwärmung abgekühlt wird und die Abkühlrate so bemessen wird, dass eine Härtung der Blechlegierung erfolgt. Im Ergebnis wird ein gehärtetes Bauteil aus einem Stahlblech erzielt, welches einen guten kathodischen Korrosionsschutz besitzt.

Der erfindungsgemäße Korrosionsschutz für Stahlbleche, die zunächst einer Wärmebehandlung unterzogen und anschließend umgeformt und dabei gehärtet werden, ist ein kathodischer Korrosionsschutz, der im Wesentlichen auf Zink basiert. Erfindungsgemäß sind dem die Beschichtung ausbildenden Zink 0,1% bis 15% eines oder mehrerer sauerstoffaffiner Elemente wie Magnesium, Silizium, Titanium, Calcium, Aluminium, Bor und Mangan oder jeder Mischung bzw. Legierung hieraus zugefügt. Es konnte herausgefunden werden, dass derart geringe Mengen eines sauerstoffaffinen Elements wie Magnesium, Silizium, Titanium, Calcium, Aluminium, Bor und Mangan bei dieser speziellen Anwendung einen überraschenden Effekt herbeiführen.

Als sauerstoffaffine Elemente kommen erfindungsgemäß zumindest Mg, Al, Ti, Si, Ca, B, Mn in Frage. Wenn nachfolgend Aluminium genannt wird, steht dies stellvertretend auch für die genannten anderen Elemente.

Die Aufbringung der erfindungsgemäßen Beschichtung auf einem Stahlblech kann dabei beispielsweise durch sogenanntes Feuerverzinken, d.h. eine Schmelztauchbeschichtung erfolgen, wobei eine flüssige Mischung aus Zink und dem oder den sauerstoffaffinen Elementen aufgebracht wird. Ferner ist es möglich die Beschichtung elektrolytisch aufzubringen, d.h. die Mischung aus Zink und dem oder den sauerstoffaffinen Elementen gemeinsam auf der Blechoberfläche abzuscheiden oder zunächst eine Zinkschicht abzuscheiden und dann auf die Zinkoberfläche in einem zweiten Schritt eines oder mehrere sauerstoffaffine Elemente nacheinander oder jede beliebige Mischung oder Legierung hieraus abzuscheiden oder durch Aufdampfen oder andere geeignete Verfahren abzuscheiden.

Es hat sich überraschend herausgestellt, dass sich trotz der geringen Menge eines sauerstoffaffinen Elements, wie insbesondere Aluminium, sich beim Aufheizen offensichtlich eine im Wesentlichen aus Al_2O_3 bzw. einem Oxid des sauerstoffaffinen Elements (MgO, CaO, TiO, SiO_2 , B_2O_3 , MnO) bestehende, sehr wirksame und nachheilende, oberflächliche und deckende Schutzschicht bildet. Diese sehr dünne Oxid-Schicht schützt die darunter liegende Zn-haltige Korrosionsschutzschicht selbst bei sehr hohen Temperaturen vor Oxidation. D.h., dass sich während der speziellen Weiterverarbeitung des verzinkten Bleches im Presshärteverfahren, eine angenähert zweischichtige Korrosionsschutzschicht ausbildet, die aus einer kathodisch hochwirksamen Schicht, mit hohem Anteil Zink besteht und von einer sehr dünnen Oxidationsschutzschicht aus einem oder mehreren Oxiden (Al_2O_3 , MgO, CaO, TiO, SiO_2 , B_2O_3 , MnO) gegenüber Oxidation und

Abdampfen geschützt ist. Es ergibt sich somit eine kathodische Korrosionsschutzschicht mit einer überragenden chemischen Beständigkeit. Dies bedeutet, dass die Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre zu erfolgen hat. Unter Schutzgas (sauerstofffreie Atmosphäre) kann eine Oxidation zwar vermieden werden, das Zink würde jedoch aufgrund des hohen Dampfdrucks abdampfen.

Es hat sich zudem herausgestellt, dass die erfindungsgemäße Korrosionsschutzschicht für das Presshärteverfahren auch eine so große Stabilität aufweist, dass ein auf das Austenitisieren der Bleche folgender Umformschritt diese Schicht nicht zerstört. Selbst wenn am gehärteten Bauteil Mikrorisse auftreten, ist die kathodische Schutzwirkung jedoch zumindest deutlich stärker als die Schutzwirkung der bekannten Korrosionsschutzschichten für das Presshärteverfahren.

Um ein Blech mit dem erfindungsgemäßen Korrosionsschutz zu versehen, kann in einem ersten Schritt eine Zinklegierung mit einem Gehalt an Aluminium in Gewichtsprozent von größer als 0,1 jedoch geringer als 15%, insbesondere geringer als 10%, weiter bevorzugt geringer als 5% auf ein Stahlblech, insbesondere ein legiertes Stahlblech aufgebracht werden, worauf in einem zweiten Schritt Teile aus dem beschichteten Blech herausgearbeitet und insbesondere herausgeschnitten oder herausgestanzt werden und bei Zutritt von Luftsauerstoff auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur der Blechlegierung erwärmt und danach mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt werden. Eine Umformung des aus dem Blech herausgeschnittenen Teils (der Platine) kann vor oder nach dem Erwärmen des Bleches auf die Austenitisierungstemperatur erfolgen.

Es wird angenommen, dass im ersten Schritt des Verfahrens, und zwar bei der Beschichtung des Bleches an der Blechoberfläche

bzw. im proximalen Bereich der Schicht, eine dünne Sperrphase aus insbesondere $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$ gebildet wird, die die Fe-Zn-Diffusion bei einem Flüssigmetallbeschichtungsverfahren, welches insbesondere bei einer Temperatur bis 690°C erfolgt, behindert. Somit wird im ersten Verfahrensschritt das Blech mit einer Zink-Metallbeschichtung mit einer Zugabe von Aluminium erstellt, welche nur zur Blechoberfläche hin, als im proximalen Bereich der Auflage eine äußerst dünne Sperrphase, welche gegen ein rasches Wachsen einer Eisen-Zink-Verbindungsphase wirksam ist, aufweist. Zudem ist denkbar, dass allein die Anwesenheit von Aluminium die Eisen-Zink-Diffusionsneigung im Bereich der Grenzschicht senkt.

Erfolgt nun im zweiten Schritt ein Anwärmen des mit einer Zink-Aluminium-Metallschicht versehenen Bleches auf die Austenitisierungstemperatur des Blechwerkstoffes unter Luftsauerstoffzutritt, so wird vorerst die Metallschicht am Blech verflüssigt. An der distalen Oberfläche reagiert das sauerstoffaffinere Aluminium aus dem Zink mit Luftsauerstoff unter Bildung von festem Oxid bzw. Tonerde, wodurch in dieser Richtung ein Abfall der Aluminiummetallkonzentration entsteht, welche eine stetige Diffusion von Aluminium zur Abreicherung hin, also zum distalen Bereich hin bewirkt. Diese Tonerdeanreicherung, an dem der Luft ausgesetzte Schichtbereich wirkt nun als Oxidationsschutz für das Schichtmetall und als Abdampfungssperre für das Zink.

Zudem wird beim Anwärmen das Aluminium aus der proximalen Sperrphase durch stetige Diffusion zum distalen Bereich hin abgezogen und steht dort zur Bildung der oberflächlichen Al_2O_3 -Schicht zur Verfügung. Somit wird die Ausbildung einer Blechbeschichtung erreicht, welche eine kathodisch hochwirksame Schicht mit hohem Zinkanteil hinterlässt.

Gut geeignet ist beispielweise eine Zinklegierung mit einem Gehalt an Aluminium in Gewichtsprozent von größer als 0,2 jedoch kleiner als 4, vorzugsweise von größer 0,26 jedoch kleiner 2,5 Gew.-%.

Wenn in günstiger Weise im ersten Schritt die Aufbringung der Zinklegierungsschicht auf die Blechoberfläche im Durchlauf durch ein Flüssigmetallbad bei einer Temperatur von höher als 425°C, jedoch niedriger als 690°C, insbesondere bei 440°C bis 495°C erfolgt, mit anschließender Abkühlung des beschichteten Blechs, kann nicht nur die proximale Sperrphase wirkungsvoll gebildet werden, bzw. eine sehr gute Diffusionsbehinderung im Bereich der Sperrschicht beobachtet werden, sondern es erfolgt damit auch eine Verbesserung der Warmverformungseigenschaften des Blechmaterials.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist bei einem Verfahren gegeben, bei welchem ein warm- oder kaltgewalztes Stahlband mit einer Dicke von beispielsweise größer als 0,15 mm und mit einem Konzentrationsbereich mindestens eines der Legierungselemente in den Grenzen in Gew.-%

Kohlenstoff	bis 0,4,	vorzugsweise 0,15 bis 0,3
Silizium	bis 1,9,	vorzugsweise 0,11 bis 1,5
Mangan	bis 3,0,	vorzugsweise 0,8 bis 2,5
Chrom	bis 1,5,	vorzugsweise 0,1 bis 0,9
Molybdän	bis 0,9,	vorzugsweise 0,1 bis 0,5
Nickel	bis 0,9,	
Titan	bis 0,2	vorzugsweise 0,02 bis 0,1
Vanadin	bis 0,2	
Wolfram	bis 0,2,	
Aluminium	bis 0,2,	vorzugsweise 0,02 bis 0,07
Bor	bis 0,01,	vorzugsweise 0,0005 bis 0,005
Schwefel	Max. 0,01,	vorzugsweise Max. 0,008

Phosphor Max. 0,025, vorzugsweise Max. 0,01
Rest Eisen und Verunreinigungen

eingesetzt wird.

Es konnte festgestellt werden, dass die Oberflächenstruktur des erfindungsgemäßen kathodischen Korrosionsschutzes besonders günstig für eine hohe Haftfähigkeit von Farben und Lacken ist.

Die Haftung der Beschichtung am Stahlblechgegenstand kann weiter verbessert werden, wenn die Oberflächenschicht eine zinkreiche, intermetallische Eisen-Zink-Aluminium-Phase und eine eisenreiche Eisen-Zink-Aluminium-Phase besitzt, wobei die eisenreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von höchstens 0,95 ($\text{Zn/Fe} \leq 0,95$), vorzugsweise von 0,20 bis 0,80 ($\text{Zn/Fe} = 0,20$ bis 0,80) und die zinkreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von mindestens 2,0 ($\text{Zn/Fe} \geq 2,0$) vorzugsweise von 2,3 bis 19,0 ($\text{Zn/Fe} = 2,3$ bis 19,0) aufweist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, wobei auf Zeichnungen verwiesen wird. Es zeigen dabei:

Figur 1: eine Aufheizkurve von Untersuchungsblechen beim Glühen in einem Strahlungsofen;

Figur 2: mikroskopische Aufnahme des Querschliffs einer geglühten Probe eines nicht erfindungsgemäßen feueraluminiierten Stahlblechs;

Figur 3: den Potentialverlauf über die Messzeit bei einer galvanostatischen Auflösung für ein nicht erfindungsgemäßes feueraluminiiertes Stahlblech;

- Figur 4: mikroskopische Aufnahme des Querschliffs einer geglähten Probe eines Stahlblechs mit einer nicht erfindungsgemäßen Beschichtung aus einer Aluminium-Zink-Silizium-Legierung;
- Figur 5: den Potentialverlauf über die Messzeit bei einem galvanostatischen Auflösungsversuch eines nicht erfindungsgemäßen Stahlblechs mit einer Beschichtung aus einer Aluminium-Zink-Silizium-Legierung;
- Figur 6: mikroskopische Aufnahme des Querschliffs einer geglähten Probe eines erfindungsgemäßen kathodischen korrosionsgeschützten Blechs;
- Figur 7: den Potentialverlauf für das Blech nach Figur 6;
- Figur 8: die mikroskopische Aufnahme des Querschliffs einer geglähten Probe eines erfindungsgemäßen mit einem kathodischen Korrosionsschutz versehenen Blechs;
- Figur 9: den Potentialverlauf des Blechs nach Figur 8;
- Figur 10: mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines erfindungsgemäß beschichteten Blechs im ungehärteten - nicht thermisch behandelten - Zustand nach den Figuren 8 und 9 im Vergleich mit einem nicht erfindungsgemäß beschichteten und behandelten Blech;
- Figur 11: mikroskopische Aufnahme des Querschliffs eines nicht erfindungsgemäß beschichteten und behandelten Blechs;
- Figur 12: den Potentialverlauf des nicht erfindungsgemäßen Blechs nach Figur 11;

Figur 13: mikroskopische Aufnahme des Querschliffs eines erfindungsgemäß beschichteten und wärmebehandelten Blechs;

Figur 14: den Potentialverlauf des Blechs nach Figur 13;

Figur 15: die mikroskopische Aufnahme des Querschliffs eines nicht erfindungsgemäßen elektrolytisch verzinkten Stahlblechs;

Figur 16: den Potentialverlauf des Blechs nach Figur 15;

Figur 17: die mikroskopische Aufnahme des Querschliffs einer geglühten Probe eines nicht erfindungsgemäßen Blechs mit einer Zink-Nickel-Beschichtung;

Figur 18: den Potentialverlauf des nicht erfindungsgemäßen Blechs nach Figur 17;

Figur 19: ein Vergleich der zum Auflösen erforderlichen Potentiale als Funktion der Zeit für die geprüften Materialien;

Figur 20: ein Diagramm zeigend die zur Beurteilung des Korrosionsschutzes herangezogenen Fläche;

Figur 21: ein Diagramm zeigend die unterschiedlichen Schutzenergien der geprüften Materialien;

Figur 22: ein Diagramm zeigend die unterschiedlichen Schutzenergien eines erfindungsgemäßen Blechs bei zwei verschiedenen Aufheizbedingungen;

Figur 23: qualitativ die Phasenausbildung als "Leopardenmuster" bei erfindungsgemäßen Beschichtungen;

Figur 24: ein Diagramm zeigend mögliche erfindungsgemäße Verfahrensabläufe;

Figur 25: ein Diagramm zeigend die Verteilung der Elemente Aluminium Zink und Eisen abhängig von der Tiefe der Oberflächenschicht vor dem Glühen des Blechs;

Figur 26: ein Diagramm zeigend die Verteilung der Elemente Aluminium Zink und Eisen abhängig von der Tiefe der Oberflächenschicht nach dem Glühen des Blechs als Nachweis der Bildung einer oberflächlichen Schutzhaut aus Aluminiumoxid.

Es werden etwa 1 mm dicke Stahlbleche mit einer beidseitig gleichen Korrosionsschutzschicht von jeweils 15 µm Schichtdicke hergestellt und untersucht. Die Bleche werden für 4 Minuten und 30 Sekunden in einen 900°C heißen Strahlungsofen gegeben und nachfolgend zwischen Stahlplatten rasch abgekühlt. Die Zeit zwischen der Ofenentnahme der Bleche und der Abkühlung zwischen den Stahlplatten betrug 5 Sekunden. Die Aufheizkurve der Bleche beim Glühen im Strahlungsofen hat in etwa den Verlauf nach Figur 1.

Anschließend wurden die erhaltenen Proben auf optische und elektrochemische Unterschiede analysiert. Beurteilungskriterien waren hierbei das Aussehen der geglühten Stahlbleche sowie die Schutzenergie. Die Schutzenergie ist das Maß für den elektrochemischen Schutz der Schicht, bestimmt durch galvanostatische Auflösung.

Die elektrochemische Methode der galvanostatischen Auflösung der metallischen Oberflächenbeschichtungen eines Materials erlaubt den Mechanismus des Korrosionsschutzes der Schicht zu klassifizieren. Es wird das Potential-Zeitverhalten einer vor Korrosion schützenden Schicht bei einem vorgegebenen konstanten Stromfluss ermittelt. Für die Messungen wurde eine Stromdichte von $12,7 \text{ mA/cm}^2$ vorgegeben. Die Messanordnung ist ein Drei-Elektrodensystem. Als Gegenelektrode wurde ein Platinnetz verwendet, wobei die Referenzelektrode aus Ag/AgCl(3M) besteht. Der Elektrolyt besteht aus 100 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 200 g/l NaCl gelöst in deionisiertem Wasser.

Ist das Potential, das zum Auflösen der Schicht benötigt wird, größer oder gleich dem Stahlpotential, welches leicht durch Abbeizen oder Abschleifen der Oberflächenbeschichtung ermittelt werden kann, spricht man von einem reinen Barriereschutz ohne einem aktiven kathodischen Korrosionsschutz. Der Barriereschutz zeichnet sich dadurch aus, dass er das Grundmaterial vom korrosiven Medium trennt.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Beschichtungsbeispiele beschrieben.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

Ein feueraluminisiertes Stahlblech wird durch das Hindurchführen eines Stahlblechs durch ein flüssiges Aluminiumbad hergestellt. Beim Glühen auf 900°C entsteht durch die Reaktion des Stahls mit der Aluminiumbeschichtung eine Aluminium-Eisen-Oberflächenschicht. Das entsprechend geglühte Blech zeigt ein dunkelgraues Aussehen, die Oberfläche ist homogen und zeigt visuell keine Fehlstellen.

Bei der galvanostatischen Auflösung der Oberflächenbeschichtung des feueraluminiierten Bleches muss zu Beginn der Messung ein sehr hohes Potential (+2,8 V) angelegt werden, um den Stromschluss von $12,7 \text{ mA/cm}^2$ zu gewährleisten. Nach kurzer Messzeit fällt das benötigte Potential auf das Stahlpotential ab. Aus diesem Verhalten ist ersichtlich, dass ein geglühtes Blech mit einer Schicht, die durch Feueraluminierung erzielt wurde, einen sehr effizienten Barrierschutz bietet. Sobald aber Löcher in der Beschichtung entstehen, fällt das Potential auf Stahlpotential ab und es kommt zum Abtrag des Grundmaterials. Da das für die Auflösung benötigte Potential nie niedriger als das Stahlpotential ist, liegt ein reiner Barrierschutz ohne kathodische Korrosionsschutzwirkung vor. Der Potentialverlauf über die Messzeit ist in Figur 3 dargestellt, eine mikroskopische Aufnahme eines Querschliffs in Figur 2.

Beispiel 2. (nicht erfindungsgemäß)

Ein Stahlblech wurde durch Feuerverzinkung mit einer Aluminium-Zink-Schicht überzogen, wobei die Schmelze aus 55% Aluminium, 44% Zink und etwa 1% Silizium besteht. Nach der Oberflächenbeschichtung und einem anschließenden Glühen bei 900°C zeigt sich eine grau-bläuliche Oberfläche ohne Fehlstellen. Ein Querschliff ist in Figur 4 dargestellt.

Das geglühte Material wird anschließend der galvanostatischen Auflösung unterworfen. Das Material zeigt zu Beginn der Messung ein für die Auflösung notwendiges Potential von ca. $-0,92 \text{ V}$ und liegt damit deutlich unter dem Stahlpotential. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Potential, das für die Auflösung einer feuerverzinkten Beschichtung vor dem Glühprozess benötigt wird. Diese sehr zinkreiche Phase endet aber schon nach ca. 350 Sekunden Messzeit. Anschließend folgt ein rascher Anstieg auf ein Potential, das nunmehr knapp unter dem Stahlpo-

tential liegt. Nach dem Durchbrechen dieser Schicht fällt das Potential zunächst auf einen Wert von ca. $-0,54$ V und steigt dann kontinuierlich bis zu einem Wert von ca. $-0,35$ V an. Erst dann sinkt es langsam auf Stahlpotential ab. Dieses Material zeigt aufgrund des sehr negativen Potentials zu Beginn der Messung, das deutlich unter dem Stahlpotential liegt, zusätzlich zum Barriereschutz, einen gewissen kathodischen Korrosionsschutz. Allerdings ist der Teil der Schicht, der einen kathodischen Korrosionsschutz liefert, schon nach ca. 350 Sekunden Messzeit aufgebraucht. Die restliche Schicht kann nur noch einen geringen kathodischen Korrosionsschutz bieten, da die Differenz zwischen dem erforderlichen Potential für die Schichtauflösung und dem Stahlpotential nunmehr nur noch weniger als $0,12$ V beträgt. In einem schlecht leitenden Elektrolyten ist dieser Teil des kathodischen Korrosionsschutzes nicht mehr nutzbar. Das Potential-Zeit Diagramm ist in Figur 5 dargestellt.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Ein Stahlblech wird mit einer Schmelze feuerverzinkt, die im Wesentlichen aus 95% Zink und 5% Aluminium besteht. Nach dem Glühen zeigt das Blech eine silbrig-graue Oberfläche ohne Fehlstellen. Im Querschliff (Figur 6) zeigt sich, dass die Beschichtung aus einer hellen Phase und einer dunklen Phase besteht, wobei die Phasen Zn-Fe-Al-haltige Phasen sind. Die hellen Phasen sind zinkreicher, die dunklen Phasen eisenreicher. Ein Teil des Aluminiums hat bei der Glühung mit Luftsauerstoff reagiert und eine schützende Al_2O_3 -Haut gebildet.

Bei der galvanostatischen Auflösung zeigt das Blech zu Beginn der Messung ein für die Auflösung erforderliches Potential von ca. $-0,7$ V. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Potential des Stahls. Nach einer Messzeit von ca. 1.000 Sekunden stellt sich

ein Potential von ca. $-0,6$ V ein. Auch dieses Potential liegt noch deutlich unter dem Stahlpotential. Nach einer Messzeit von ca. 3.500 Sekunden ist dieser Teil der Schicht aufgebraucht und das notwendige Potential zur Auflösung der Schicht nähert sich dem Stahlpotential. Diese Beschichtung bietet somit nach dem Glühen zusätzlich zum Barrierschutz einen kathodischen Korrosionsschutz. Das Potential liegt bis zu einer Messzeit von 3.500 Sekunden bei einem Wert von $\leq -0,6$ V, so dass ein nennenswerter kathodischer Schutz über lange Zeit hinweg aufrecht erhalten wird, auch wenn das Blech der Austenitisierungstemperatur zugeführt wurde. Das Potential-Zeit-Diagramm ist in Figur 7 dargestellt.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Das Blech wird durch eine Schmelze bzw. durch ein Zinkbad geführt, mit einem Zinkanteil von 99,8% und einem Aluminiumgehalt von 0,2%. Im Zinküberzug vorhandenes Aluminium reagiert bei der Glühung mit Luftsauerstoff und bildet eine schützende Al_2O_3 -Haut. Durch ständige Diffusion des sauerstoffaffinen Aluminiums an die Oberfläche wird diese Schutzhaut aufrecht erhalten und ausgebaut. Nach dem Glühen des Blechs zeigt sich eine silbrig-graue Oberfläche ohne Fehlstellen. Aus dem ursprünglich etwa $15\text{ }\mu\text{m}$ dicken Zinküberzug entwickelt sich bei der Glühung aufgrund Diffusion eine etwa 20 bis $25\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht, wobei diese Schicht (Figur 8) aus einer dunkel erscheinenden Phase mit einer Zusammensetzung Zn/Fe von etwa 30/70 besteht und aus einem hellen Bereich mit der Zusammensetzung Zn/Fe von etwa 80/20. An der Oberfläche der Beschichtung ist ein erhöhter Aluminiumanteil nachweisbar. Aufgrund des Nachweises von Oxiden an der Oberfläche kann auf ein Vorhandensein einer dünnen Al_2O_3 -Schutzschicht geschlossen werden.

Zu Beginn der galvanostatischen Auflösung liegt das geglühte Material auf einem Potential von ca. $-0,75$ V. Nach einer Messzeit von ca. 1.500 Sekunden steigt das für die Auflösung notwendige Potential auf $\leq -0,6$ V an. Die Phase hält bis zu einer Messzeit von ca. 2.800 Sekunden. Dann steigt das erforderliche Potential auf Stahlpotential. Auch in diesem Fall liegt zusätzlich zum Barrierschutz ein kathodischer Korrosionsschutz vor. Das Potential liegt bis zu einer Messzeit von 2.800 Sekunden bei einem Wert von $\leq -0,6$ V. Auch ein derartiges Material besitzt somit über eine sehr lange Zeit einen kathodischen Korrosionsschutz. Das Potential-Zeit-Diagramm ist Figur 9 zu entnehmen.

Beispiel 5 (nicht erfindungsgemäß)

Das Blech wird nach Austritt des Blechbandes aus der Zinkschmelze (ca. 450°C Bandtemperatur) auf eine Temperatur von etwa 500°C erhitzt. Hierbei wird die Zinkschicht vollständig in Zn-Fe-Phasen umgewandelt. Die Zinkschicht wird also zur Gänze, d.h. bis an die Oberfläche in Zn-Fe-Phasen umgewandelt. Hieraus resultieren auf dem Stahlblech zinkreiche Phasen, die alle mit einem Zn-Fe-Verhältnis von $> 70\%$ Zink ausgebildet sind. Bei dieser Korrosionsschutzschicht ist im Zinkbad etwas Aluminium enthalten, in einer Größenordnung von etwa $0,13\%$.

Ein 1 mm dickes Stahlblech mit der genannten wärmebehandelten und vollständig umgewandelten Beschichtung wird für 4 Minuten und 30 Sekunden in einem 900°C heißen Ofen aufgeheizt. Es resultiert eine gelb-grüne Oberfläche.

Die gelb-grüne Oberfläche deutet auf eine Oxidation der Zn-Fe-Phasen beim Glühen hin. Eine Aluminiumoxid-Schutzschicht ist nicht nachweisbar. Der Grund für das Ausbleiben einer Aluminiumoxid-Schutzschicht kann damit erklärt werden, dass bei der

Glühbehandlung das Aluminium aufgrund fester Zn-Fe-Phasen nicht so rasch an die Oberfläche wandern und die Zn-Fe-Beschichtung vor Oxidation schützen kann. Beim Erhitzen dieses Materials liegt bei Temperaturen um 500°C noch keine flüssige zinkreiche Phase vor, denn diese bildet sich erst bei höheren Temperaturen von 782°C. Sind 782°C erreicht, liegt thermodynamisch eine flüssige zinkreiche Phase vor, in welcher das Aluminium frei verfügbar ist. Trotzdem wird die Oberflächenschicht nicht gegen Oxidation geschützt.

Möglicherweise liegt zu diesem Zeitpunkt die Korrosionsschutzschicht bereits teilweise oxidiert vor und es kann sich keine deckende Aluminiumoxid-Haut mehr ausbilden. Die Schicht zeigt sich im Querschliff wellig zerklüftet und besteht aus Zn- und Zn-Fe-Oxiden (Figur 11). Zudem ist die Oberfläche des genannten Materials aufgrund der hochkristallinen nadelförmigen Oberflächenausbildung der Oberfläche viel größer, was ebenfalls für die Ausbildung einer deckenden und dickeren Aluminiumoxid-Schutzschicht von Nachteil sein könnte. Die genannte, nicht erfindungsgemäße Beschichtung bildet im Ausgangszustand, also nicht im thermisch behandelten Zustand, eine spröde Schicht, die mit zahlreichen Rissen, sowohl quer als auch längs zur Beschichtung versehen ist. (Figur 10 im Vergleich zu den vorhergenannten erfindungsgemäßen Beispiel (links im Bild)). Hierdurch kann im Zuge der Aufheizung sowohl eine Entkohlung als auch eine Oxidation der Stahlsubstrates speziell bei kalt vorgeformten Bauteilen erfolgen.

Bei der galvanostatischen Auflösung dieses Materials wird für die Auflösung unter konstantem Stromfluss zu Beginn der Messung ein Potential von ca. +1V angelegt, das sich dann auf einen Wert von ca. +0,7V einpendelt. Auch hier liegt das Potential während der gesamten Auflösung deutlich über dem Stahlpotential (Figur 12). Folglich muss bei diesen Glühbedingungen

auch von einem reinen Barriereschutz gesprochen werden. Auch in diesem Fall konnte kein kathodischer Korrosionsschutz ermittelt werden.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Ein Blech, wie im zuvor genannten Beispiel wird unmittelbar nach der Schmelztauchverzinkung einer Wärmebehandlung unterzogen, bei etwa 490°C bis 550°C, wobei die Zinkschicht nur teilweise in Zn-Fe-Phasen umgewandelt wird. Der Prozess wird hierbei so gefahren, dass die Phasenumwandlung nur teilweise durchgeführt wird und somit noch nicht umgewandeltes Zink mit Aluminium an der Oberfläche vorhanden ist und somit freies Aluminium als Oxidationsschutz für die Zinkschicht verfügbar ist.

Ein 1 mm dickes Stahlblech wird mit der erfindungsgemäßen wärmebehandelten und nur teilweise in Zn-Fe-Phasen umgewandelten Beschichtung rasch induktiv auf 900°C aufgeheizt. Es ergibt sich eine Oberfläche, die grau und ohne Fehlstellen ist. Eine REM/EDX-Untersuchung des Querschliffs (Figur 13) zeigt eine etwa 20 µm dicke Oberflächenschicht, wobei aus dem ursprünglich etwa 15 µm dicken Zinküberzug der Beschichtung sich bei der induktiven Glühung aufgrund Diffusion eine etwa 20 µm Zn-Fe-Schicht gebildet hat, wobei diese Schicht den für die Erfindung typischen zweiphasigen Aufbau mit einem "Leopardenmuster" zeigt, mit einer im Bild dunkel erscheinenden Phase mit einer Zusammensetzung Zn/Fe von etwa 30/70 und hellen Bereiche mit der Zusammensetzung Zn/Fe von etwa 80/20. Darüber hinaus sind einzelne Bereiche mit Zinkanteilen $\geq 90\%$ Zink vorhanden. An der Oberfläche ist eine Schutzschicht aus Aluminiumoxid nachweisbar.

Bei der galvanostatischen Ablösung der Oberflächenbeschichtung einer schnell aufgeheizten Blechplatte mit der erfindungsgemäßen und im Gegensatz zu Beispiel 5 nur unvollständig vor dem Presshärten wärmebehandelten feuerverzinkten Schicht liegt zu Beginn der Messung das für die Auflösung notwendige Potential bei ca. $-0,94\text{ V}$ und ist damit vergleichbar mit dem Potential, das für die Auflösung einer ungeglühten Zinkbeschichtung notwendig ist. Nach einer Messzeit von ca. 500 Sekunden steigt das Potential auf einen Wert von $-0,79\text{ V}$ an und liegt damit weit unter dem Stahlpotential. Nach ca. 2.200 Sekunden Messzeit sind $\leq -0,6\text{ V}$ für die Ablösung notwendig, wobei das Potential anschließend auf $-0,38\text{ V}$ ansteigt und sich dann dem Stahlpotential nähert (Figur. 14). Bei dem erfindungsgemäßen, schnell aufgeheizten unvollständig vor dem Presshärten wärmebehandelten Material kann sich also sowohl ein Barrierschutz als auch ein sehr guter kathodischer Korrosionsschutz ausbilden. Auch bei diesem Material kann der kathodische Korrosionsschutz über eine sehr lange Messzeit aufrecht erhalten werden.

Beispiel 7 (nicht erfindungsgemäß)

Ein Blech wird elektrolytisch verzinkt durch elektrochemische Abscheidung von Zink auf Stahl. Beim Glühen entsteht durch die Diffusion des Stahls mit der Zinkschicht eine dünne Zn-Fe-Schicht. Der Großteil des Zinks oxidiert zu Zinkoxid, welches durch das gleichzeitige Entstehen von Eisenoxiden grün erscheint. Die Oberfläche zeigt ein grünes Aussehen mit lokalen Zunderstellen, an welchen die Zinkoxidschicht nicht am Stahl haftet.

Eine REM/EDX-Untersuchung (Figur 15) des Beispielblechs im Querschliff bestätigt, dass ein Grossteil der Beschichtung aus Zink-Eisen-Oxidbelegungen besteht. Bei der galvanostatischen Auflösung liegt das für den Stromfluss benötigte Potential bei

ca. +1 V und somit deutlich über dem Stahlpotential. Im Laufe der Messung schwankt das Potential zwischen +0,8 und -0,1 V, liegt aber während der gesamten Auflösung der Beschichtung über dem Stahlpotential. Daraus folgt, dass der Korrosionsschutz eines geglühten, elektrolytisch verzinkten Bleches ein reiner Barrierschutz ist, der allerdings weniger effizient ist als bei feueralumierte Blech, da das Potential zu Beginn der Messung bei elektrolytisch beschichtetem Blech niedriger liegt als bei feueraluminiertem Blech. Das zur Auflösung benötigte Potential liegt während der gesamten Auflösung über dem Stahlpotential. Damit liegt auch bei einem geglühten, elektrolytisch beschichteten Blech zu keinem Zeitpunkt ein kathodischer Korrosionsschutz vor. Das Potential-Zeit-Diagramm ist Figur 16 zu entnehmen. Das Potential liegt grundsätzlich über Stahlpotential, schwankt aber je nach Versuch bei identischen Versuchsbedingungen im Detail.

Beispiel 8 (nicht erfindungsgemäß)

Ein Blech wird durch elektrochemische Abscheidung von Zink und Nickel auf der Stahloberfläche hergestellt. Das Gewichtsverhältnis von Zink zum Nickel in der Korrosionsschutzschicht beträgt etwa 90/10. Die abgeschiedene Schichtdicke liegt bei 5 μm .

Das Blech wird mit der Beschichtung für 4 Minuten und 30 Sekunden bei 900°C bei Anwesenheit von Luftsauerstoff geglüht. Beim Glühen entsteht durch die Diffusion des Stahls mit der Zinkschicht eine dünne Diffusionsschicht aus Zink, Nickel und Eisen. Aufgrund des Fehlens von Aluminium oxidiert der Großteil des Zinks jedoch wiederum zu Zinkoxid. Die Oberfläche zeigt ein verzundertes, grünes Aussehen mit kleinen lokalen Abplatzungen, an welchen die Oxidschicht nicht am Stahl haftet.

Eine REM/EDX-Untersuchung eines Querschliffs (Figur 17) zeigt, dass der Großteil der Beschichtung oxidiert wurde und somit für einen kathodischen Korrosionsschutz nicht zur Verfügung steht.

Zu Beginn der Messung liegt das für die Auflösung der Schicht erforderliche Potential mit 1,5 V weit über dem Stahlpotential. Nach ca. 250 Sekunden sinkt es auf ca. 0,04 V ab und oszilliert zwischen $\pm 0,25$ V. Nach ca. 1.700 Sekunden Messzeit pendelt es sich schließlich auf einen Wert von - 0,27 V ein und bleibt bis zum Ende der Messung auf diesem Wert. Das für die Auflösung der Schicht benötigte Potential liegt die gesamte Messzeit deutlich über dem Stahlpotential. Folglich liegt bei dieser Beschichtung nach dem Glühen ein reiner Barrierschutz ohne jeglichem kathodischen Korrosionsschutz vor (Figur. 18).

9. Nachweis der Aluminiumoxidschicht durch GDOES-Analyse

Mithilfe einer GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) - Untersuchung kann man die Ausbildung der Aluminiumoxidschicht bei der Glühung (und die Wanderung des Aluminiums an die Oberfläche) nachweisen.

Zur GDOES-Messung:

Ein 1 mm dickes, gemäß Beispiel 4 beschichtetes Stahlblech mit einer Schichtdicke von 15 μm wurde für 4 min 30 s in einen 900°C heißen Strahlungsofen in Luft gegeben, danach zwischen zwei 5 cm dicken Stahlplatten rasch abgekühlt und die Oberfläche mit einer GDOES-Messung analysiert.

In Fig. 25 und 26 sind die GDOES-Analysen des gemäß Beispiel 4 beschichteten Bleches vor und nach dem Glühen dargestellt.

Vor dem Härten (Fig. 25) erreicht man nach etwa 15 μm den Übergang Zinkschicht-Stahl, nach dem Härten ist die Schicht etwa 23 μm dick.

Nach dem Härten (Fig. 26) sieht man den erhöhten Aluminiumanteil an der Oberfläche im Vergleich zum ungeglühten Blech.

10. Zusammenfassung

Die Beispiele zeigen, dass nur die erfindungsgemäß für das Presshärte-Verfahren verwendeten, korrosionsgeschützten Bleche auch nach dem Glühen noch einen kathodischen Korrosionsschutz, insbesondere mit einer kathodischen Korrosionsschutzenergie $> 4 \text{ J/cm}^2$ bieten. Die zum Auflösen erforderlichen Potentiale als Funktion der Zeit werden in Figur 19 miteinander verglichen.

Für die Bewertung der Qualität des kathodischen Korrosionsschutzes darf nicht nur die Zeit, während der der kathodische Korrosionsschutz aufrecht erhalten werden kann, herangezogen werden, sondern muss auch die Differenz zwischen dem für die Auflösung notwendigen Potential und dem Stahlpotential berücksichtigt werden. Je größer diese Differenz ist, umso wirksamer ist der kathodische Korrosionsschutz auch bei schlecht leitenden Elektrolyten. Der kathodische Korrosionsschutz ist bei einer Spannungsdifferenz von 100 mV zum Stahlpotential in schlecht leitenden Elektrolyten vernachlässigbar gering. Zwar liegt auch bei einer kleineren Differenz zum Stahlpotential prinzipiell noch ein kathodischer Korrosionsschutz vor, sofern ein Stromfluss bei der Verwendung einer Stahlelektrode nachgewiesen wird, allerdings ist dieser vernachlässigbar gering für praktische Aspekte, da das korrosive Medium sehr gut leiten muss, damit dieser Beitrag zum kathodischem Korrosionsschutz

genutzt werden kann. Dies ist unter atmosphärischen Bedingungen (Regenwasser, Luftfeuchtigkeit etc.) praktisch nicht der Fall. Es wurde daher für die Auswertung nicht die Differenz zwischen dem für die Auflösung benötigten Potential und Stahlpotential herangezogen, sondern ein Schwellenwert von 100 mV unter dem Stahlpotential verwendet. Nur die Differenz bis zu diesem Schwellenwert wurde für die Auswertung des kathodischen Schutzes berücksichtigt.

Als Bewertungskriterium für den kathodischen Schutz der jeweiligen Oberflächenbeschichtung nach dem Glühen, wurde die Fläche zwischen der Potentialkurve bei der galvanostatischen Auflösung und dem festgelegten Schwellenwert von 100 mV unter dem Stahlpotential festgelegt (Figur 20). Nur jene Fläche, die unter dem Schwellenwert liegt, wird berücksichtigt. Die darüberliegende Fläche trägt vernachlässigbar wenig bzw. gar nicht zum kathodischen Korrosionsschutz bei und geht daher nicht in die Bewertung ein.

Die so erhaltene Fläche entspricht, wird sie mit der Stromdichte multipliziert, der Schutzenergie pro Flächeneinheit mit der das Grundmaterial aktiv vor Korrosion geschützt werden kann. Je größer diese Energie ist, umso besser ist der kathodische Korrosionsschutz. In Figur 21 werden die ermittelten Schutzenergien pro Flächeneinheit miteinander verglichen. Während ein Blech mit der bekannten Aluminium-Zink-Schicht aus 55% Aluminium und 44% Zink, wie diese auch aus dem Stand der Technik bekannt ist, nur eine Schutzenergie pro Flächeneinheit von ca. $1,8 \text{ J/cm}^2$ aufweist, beträgt die Schutzenergie pro Flächeneinheit bei erfindungsgemäß beschichteten Blechen $5,6 \text{ J/cm}^2$ und $5,9 \text{ J/cm}^2$.

Als kathodischer Korrosionsschutz im Sinne der Erfindung wird nachfolgend festgelegt, dass bei $15 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Beschichtungen

und den dargestellten Prozess- und Versuchsbedingungen zumindest eine kathodische Korrosionsschutzenergie von 4 J/cm^2 vorhanden ist.

Eine Zinkschicht, die elektrolytisch auf der Stahlblechoberfläche abgeschieden wurde, ist für sich allein nicht in der Lage einen erfindungsgemäßen Korrosionsschutz, auch nach einem Erhitzungsschritt über die Austenitisierungstemperatur zu leisten. Erfindungsgemäß kann jedoch die Erfindung auch mit einer elektrolytisch abgeschiedenen Beschichtung erzielt werden. Hierzu kann das Zink zusammen mit dem oder den sauerstoffaffinen Elementen in einem Elektrolyseschritt gleichzeitig auf der Blechoberfläche abgeschieden werden, so dass auf der Blechoberfläche eine Beschichtung mit homogenem Aufbau entsteht, die sowohl Zink als auch das oder die sauerstoffaffinen Elemente enthält. Bei der Erhitzung auf die Austenitisierungstemperatur verhält sich eine derartige Beschichtung wie eine im Feuerverzinkungsverfahren auf die Blechoberfläche aufgebraute Beschichtung der gleichen Zusammensetzung.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird in einem ersten Elektrolyseschritt ausschließlich Zink auf der Blechoberfläche abgeschieden und in einem zweiten Elektrolyseschritt das oder die sauerstoffaffinen Elemente auf der Zinkschicht abgeschieden. Die zweite Beschichtung aus den sauerstoffaffinen Elementen kann hierbei deutlich dünner sein als die Zinkbeschichtung. Beim Aufheizen einer derartigen erfindungsgemäßen Beschichtung oxidiert die auf der Zinkschicht befindliche äußere Schicht aus dem oder den sauerstoffaffinen Elementen und schützt mit einer Oxidhaut das darunterliegende Zink. Selbstverständlich wird das sauerstoffaffine Element oder werden die sauerstoffaffinen Elemente so ausgewählt, dass diese nicht von der Zinkschicht abdampfen oder in einer Weise oxidiert werden, die keine schützende Oxidhaut hinterlässt.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird zunächst eine Zinkschicht elektrolytisch abgeschieden und anschließend eine Schicht aus dem oder den sauerstoffaffinen Elementen durch Bedampfen oder andere geeignete Beschichtungsverfahren nicht-elektrolytischer Art aufgebracht.

Typisch für die erfindungsgemäßen Beschichtungen ist, dass neben der oberflächlichen Schutzschicht aus einem Oxid des oder der eingesetzten sauerstoffaffinen Elemente, insbesondere Al_2O_3 nach der Aufheizbehandlung für das Presshärten die erfindungsgemäßen Schichten im Querschliff ein typisches "Leopardenmuster" zeigen, das aus einer zinkreichen, intermetallischen Fe-Zn-Al-Phase und einer eisenreichen Fe-Zn-Al-Phase besteht, wobei die eisenreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von höchstens 0,95 ($\text{Zn/Fe} \leq 0,95$), vorzugsweise von 0,20 bis 0,80 ($\text{Zn/Fe} = 0,20$ bis 0,80) und die zinkreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von mindestens 2,0 ($\text{Zn/Fe} \geq 2,0$), vorzugsweise von 2,3 bis 19,0 ($\text{Zn/Fe} = 2,3$ bis 19,0) aufweist. Es konnte festgestellt werden, dass, nur wenn ein solcher zweiphasiger Aufbau erreicht wird, eine ausreichende kathodische Schutzwirkung noch vorhanden ist. Ein solcher zweiphasiger Aufbau stellt sich jedoch nur dann ein, wenn zuvor die Bildung einer Al_2O_3 -Schutzschicht an der Oberfläche der Beschichtung stattgefunden hat. Im Gegensatz zu einer bekannten Beschichtung gemäß der US 6,564,604 B2, die einen homogenen Aufbau bzgl. Struktur und Textur besitzt, wobei Zn-Fe-Nadeln in einer Zinkmatrix vorliegen sollen, wird hier ein inhomogener Aufbau aus mindestens zwei unterschiedlichen Phasen erzielt.

Bei der Erfindung ist von Vorteil, dass ein kontinuierlich und damit wirtschaftlich erzeugtes Stahlblech für das Herstellen pressgehärteter Bauteile geschaffen wird, welches einen kathodischen Korrosionsschutz besitzt, der zuverlässig auch beim

Aufheizen des Bleches über die Austenitisierungstemperatur und dem anschließenden Umformen erhalten bleibt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Stahlbauteils mit kathodischem Korrosionsschutz wobei:
 - a) auf ein Blech aus einer härtbaren Stahllegierung in einem kontinuierlichen Beschichtungsprozess eine Beschichtung aufgebracht wird, wobei
 - b) die Beschichtung im Wesentlichen aus Zink besteht, und
 - c) die Beschichtung zudem ein oder mehrere sauerstoffaffine Elemente in einer Gesamtmenge von 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% bezogen auf die gesamte Beschichtung enthält; und
 - d) das beschichtete Stahlblech anschließend zumindest teilbereichsweise unter Zutritt von Luftsauerstoff auf eine zum Härten notwendige Temperatur gebracht und bis zu einer für das Härten notwendigen Gefügeänderung erhitzt wird, wobei
 - e) auf der Beschichtung eine oberflächliche Haut aus einem Oxid des oder der sauerstoffaffinen Elemente gebildet wird, und

- f) das Blech vor oder nach dem Erhitzen umgeformt wird, wobei
 - g) das Blech nach der ausreichenden Erwärmung abgekühlt wird, wobei die Abkühlrate so bemessen wird, dass eine Härtung der Blechlegierung erzielt wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als sauerstoffaffine Elemente in der Mischung Magnesium und/oder Silicium und/oder Titanium und/oder Calcium und/oder Aluminium und/oder Mangan und/oder Bor verwendet werden.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung im Schmelztauchverfahren aufgebracht wird, wobei eine Mischung aus im Wesentlichen Zink mit dem oder den sauerstoffaffinen Elementen verwendet wird.
 - 4. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung elektrolytisch aufgebracht wird.
 - 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei der elektrolytischen Beschichtung zunächst eine Zinkschicht abgeschieden wird und auf die abgeschiedene Zinkschicht in einem zweiten Schritt nachfolgend das oder die sauerstoffaffine Elemente abgeschieden werden.
 - 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst eine Zinkschicht elektrolytisch auf der Oberfläche des Blechs abgeschieden wird und anschließend auf die

Zinkoberfläche eine Beschichtung aus dem oder den sauerstoffaffinen Elementen aufgebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die sauerstoffaffinen Elemente aufgedampft oder mit anderen geeigneten Verfahren aufgebracht werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% der sauerstoffaffinen Elemente verwendet werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 0,26 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% der sauerstoffaffinen Elemente verwendet werden.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als sauerstoffaffines Element im Wesentlichen Aluminium verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmischung so ausgewählt wird, dass die Schicht während des Aufheizens oberflächlich eine Oxidhaut aus Oxiden des oder der sauerstoffaffinen Elemente bildet und die Beschichtung zumindest zwei Phasen ausbildet, wobei eine zinkreiche und eine eisenreiche Phase ausgebildet werden.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die eisenreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von höchstens 0,95 ($\text{Zn/Fe} \leq 0,95$) vorzugsweise von 0,20 bis 0,80 ($\text{Zn/Fe} = 0,20$ bis $0,80$) und die zinkreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von mindestens 2,0 ($\text{Zn/Fe} \geq 2,0$) vorzugsweise von 2,3 bis 19,0 ($\text{Zn/Fe} = 2,3$ bis $19,0$) ausgebildet werden.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die eisenreiche Phase ein Verhältnis von Zink zu Eisen von etwa 30:70 besitzt und die zinkreiche Phase mit einem Verhältnis von Zink zu Eisen von etwa 80:20 ausgebildet wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht zudem einzelne Bereiche mit Zinkanteilen $> 90 \%$ Zink enthält.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung so ausgebildet wird, dass sie bei einer Ausgangsdicke von $15 \mu\text{m}$ nach dem Härteprozess eine kathodische Schutzwirkung von mindestens 4 J/cm^2 entwickelt..
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit der Mischung aus Zink und dem oder den sauerstoffaffinen Elementen im Durchlauf durch ein Flüssigmetallbad bei einer Temperatur 425°C bis 690°C mit anschließender Abkühlung des beschichteten Bleches erfolgt.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit der Mischung aus Zink und den sauerstoffaffinen Elementen im Durchlauf durch ein Flüssigmetallbad bei einer Temperatur von 440°C bis 495°C mit anschließender Abkühlung des beschichteten Bleches erfolgt.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Blech induktiv erhitzt wird.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Blech induktiv im Werkzeug erhitzt wird.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Blech im Strahlungsofen erhitzt wird.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlung im Umformwerkzeug stattfindet.
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlung beim Umformen mittels gekühlter Umformwerkzeuge durchgeführt wird.
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlung nach dem Umformen im Umformwerkzeug erfolgt.
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Abkühlen in einem Formhärtewerkzeug erfolgt in das das umgeformte Blech nach dem Erwärmen eingelegt wird und in dem ein Formschluss zwischen dem umgeformten Blech und korrespondierend geformten, gekühlten Formhärtewerkzeugen herbeigeführt wird.
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen und Abkühlen in dem Formhärtewerkzeug erfolgt, wobei das Erhitzen induktiv erfolgt und nach dem induktiven Erhitzen die Form gekühlt wird.

26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umformung und das Härten des Bauteils mit einer Rollformvorrichtung erfolgt, wobei das beschichtete Blech zumindest teilweise auf die Austenitisierungstemperatur erhitzt wird, davor, dabei und/oder anschließend rollgeformt wird und im Anschluss an die Rollformen mit einer Abkühlrate abgekühlt wird, die eine Härtung der Blechlegierung herbeiführt.
27. Korrosionsschutzschicht für Stahlbleche die einem Härteschritt unterzogen werden, wobei die Korrosionsschutzschicht nach dem Aufbringen auf das Stahlblech einer Wärmebehandlung unter Sauerstoffzutritt unterzogen ist, wobei die Beschichtung aus im Wesentlichen Zink besteht und zudem ein oder mehrere sauerstoffaffine Elemente in einer Gesamtmenge von 0,1 Gew.-% bis 15,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Beschichtung enthält, wobei die Korrosionsschutzschicht oberflächlich eine Oxidhaut aus Oxiden des oder der sauerstoffaffinen Elemente besitzt und die Beschichtung zumindest zwei Phasen ausbildet, wobei eine zinkreiche und eine eisenreiche Phase ausgebildet sind.
28. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht als sauerstoffaffine Elemente in der Mischung Magnesium und/oder Silizium und/oder Titanium und/oder Calcium und/oder Aluminium und/oder Bor und/oder Mangan enthält.
29. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 27 und/oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht eine durch ein Schmelztauchverfahren aufgebrauchte Korrosionsschutzschicht ist.

30. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus einer Mischung aus im Wesentlichen Zink besteht und die Mischung zudem ein oder mehrere sauerstoffaffine Elemente enthält.
31. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 27 und/oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht eine durch ein elektrolytisches Abscheideverfahren aufgebraute Korrosionsschutzschicht ist.
32. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass Korrosionsschutzschicht eine Korrosionsschutzschicht ist, die durch das elektrolytische Abscheiden von im Wesentlichen Zink und gleichzeitig eines oder mehrerer sauerstoffaffiner Elemente entstanden ist.
33. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht durch zunächst das elektrolytische Abscheiden von im Wesentlichen Zink und das anschließende Aufdampfen oder Aufbringen mit anderen geeigneten Verfahren eines oder mehrerer sauerstoffaffiner Elemente entstanden ist.
34. Korrosionsschutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die sauerstoffaffinen Elemente in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Beschichtung enthalten sind.
35. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 27 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass diese sauerstoffaffinen Elemente in einer Gesamtmenge von 0,02 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Beschichtung enthalten sind.

36. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 27 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die sauerstoffaffinen Elemente in einer Gesamtmenge von 0,6 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Beschichtung enthalten sind.
37. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 27 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass als sauerstoffaffines Element im Wesentlichen Aluminium enthalten ist.
38. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 27 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass die eisenreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von höchstens 0,95 ($\text{Zn/Fe} \leq 0,95$) vorzugsweise 0,20 bis 0,80 ($\text{Zn/Fe} = 0,20$ bis 0,80) und zinkreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von mindestens 2,0 ($\text{Zn/Fe} \geq 2,0$) vorzugsweise von 2,3 bis 19,0 ($\text{Zn/Fe} = 2,3$ bis 19,0) aufweist.
39. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 27 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die eisenreiche Phase ein Verhältnis von Zink zu Eisen von etwa 30:70 besitzt und die zinkreiche Phase ein Verhältnis von Zink zu Eisen von etwa 80:20 besitzt.
40. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 27 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht zudem einzelne Bereiche mit Zinkanteilen ≥ 90 Gew.-% Zink enthält.
41. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 27 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht bei einer Ausgangsdicke von 15 μm eine kathodische Schutzenergie von mindestens 4 J/cm^2 besitzt.

42. Gehärtetes Blechbauteil hergestellt mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27 mit einer Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 27 bis 41.
43. Gehärtetes Stahlbauteil nach Anspruch 42, wobei das Bauteil aus einem warm- oder kaltgewalzten Stahlband mit einer Dicke von $\geq 0,15$ mm und mit einem Konzentrationsbereich mindestens eines der Legierungselemente in den Grenzen in Gew.-%

Kohlenstoff	bis 0,4,	vorzugsweise 0,15 bis 0,3
Silizium	bis 1,9,	vorzugsweise 0,11 bis 1,5
Mangan	bis 3,0,	vorzugsweise 0,8 bis 2,5
Chrom	bis 1,5,	vorzugsweise 0,1 bis 0,9
Molybdän	bis 0,9,	vorzugsweise 0,1 bis 0,5
Nickel	bis 0,9,	
Titan	bis 0,2	vorzugsweise 0,02 bis 0,1
Vanadin	bis 0,2	
Wolfram	bis 0,2,	
Aluminium	bis 0,2,	vorzugsweise 0,02 bis 0,07
Bor	bis 0,01,	vorzugsweise 0,0005 bis 0,005
Schwefel	Max. 0,01,	vorzugsweise Max. 0,008
Phosphor	Max. 0,025,	vorzugsweise Max. 0,01
Rest Eisen und Verunreinigungen		

ausgebildet ist.

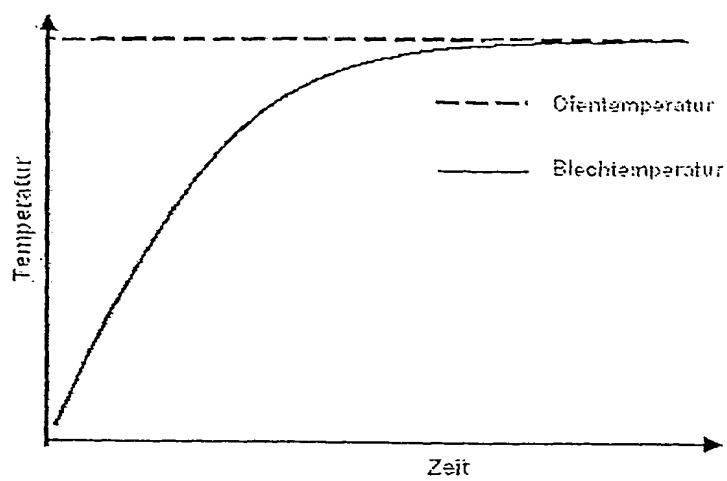


Fig. 1

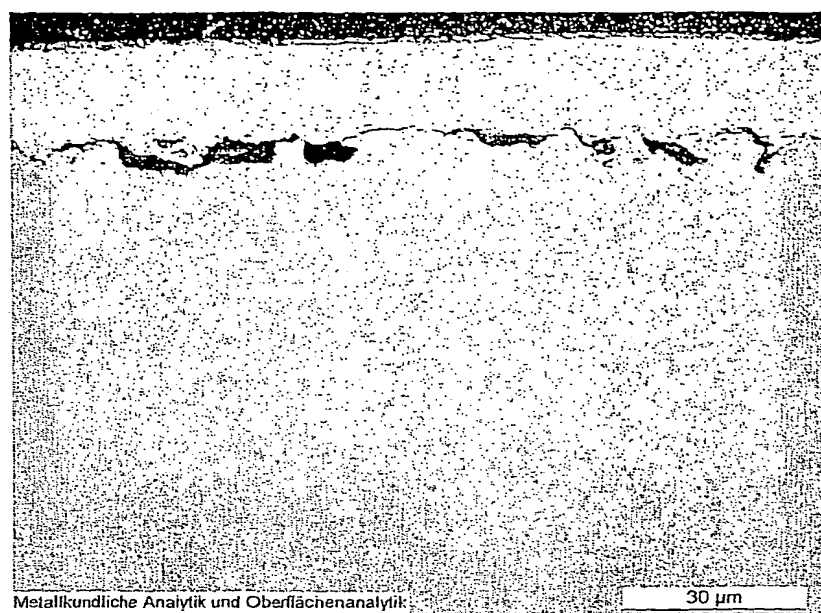


Fig. 2

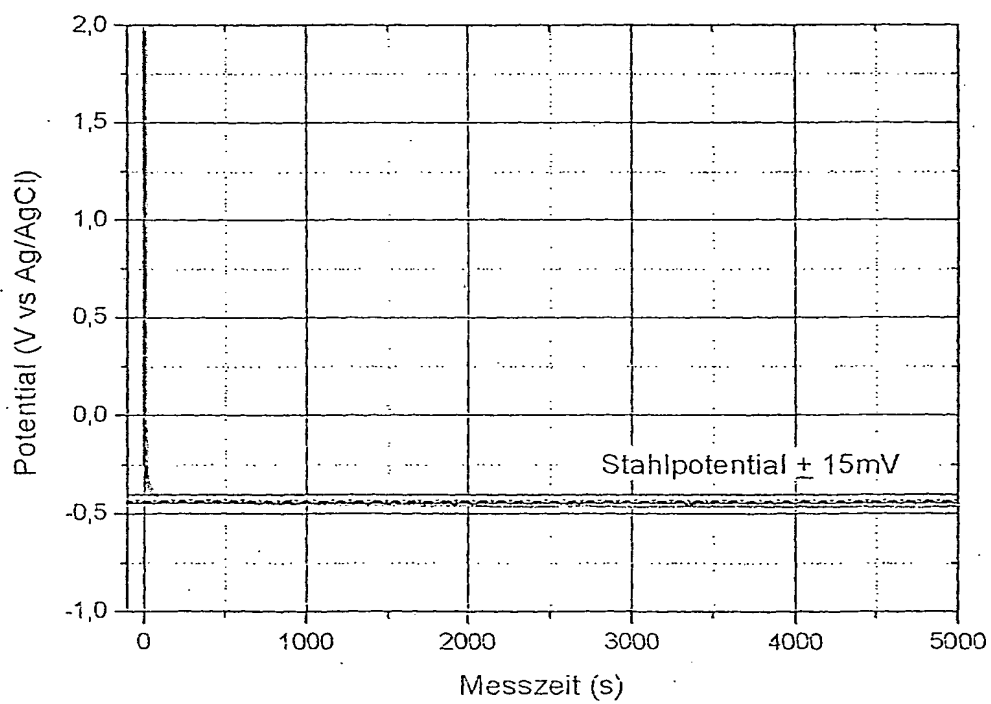


Fig. 3



Fig. 4

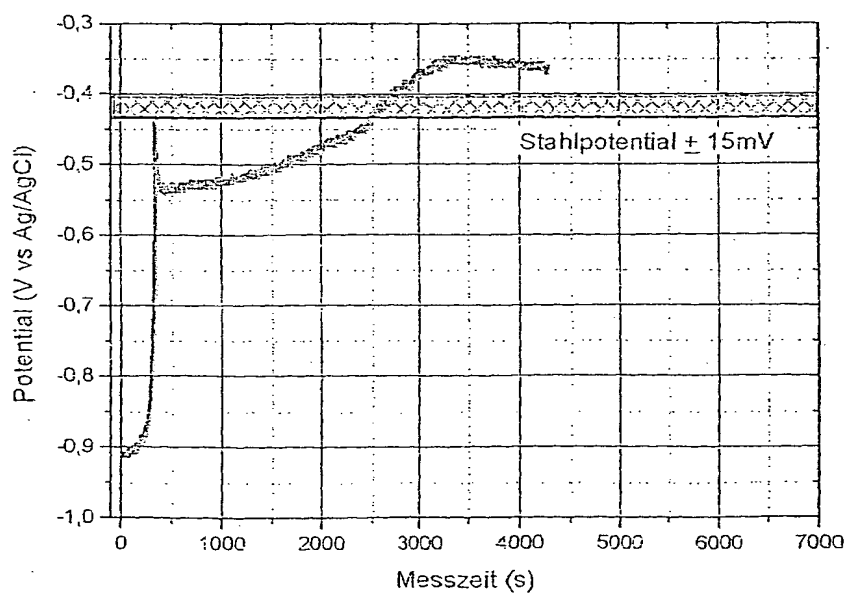


Fig. 5

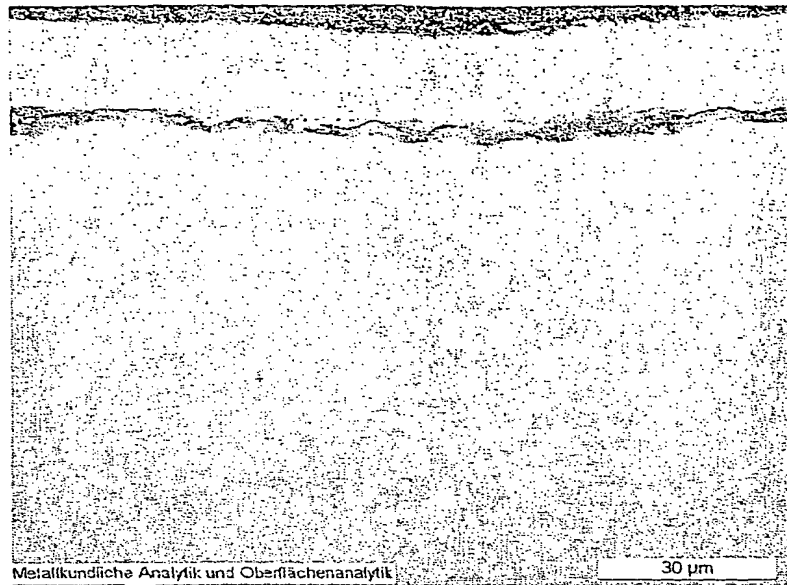


Fig. 6

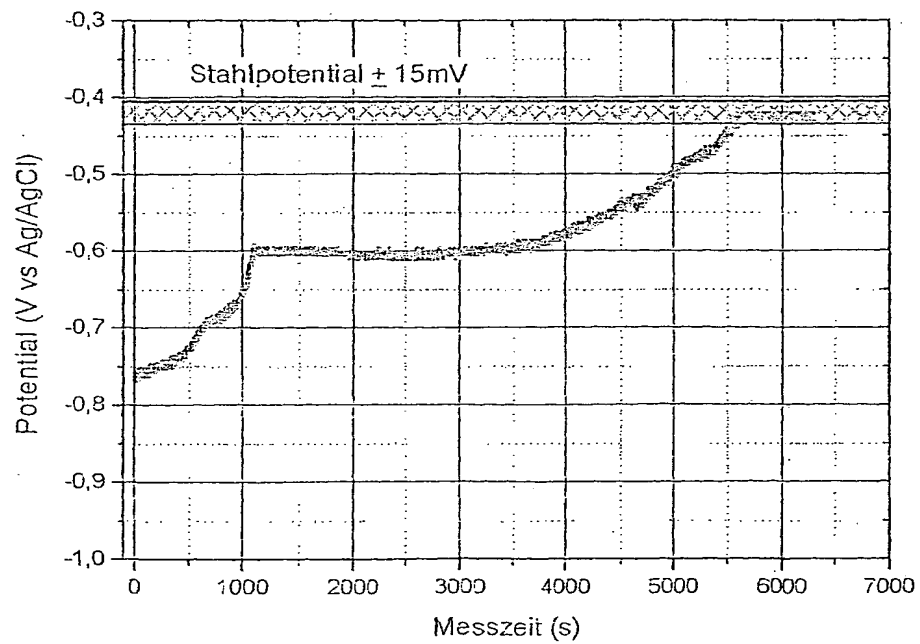


Fig. 7

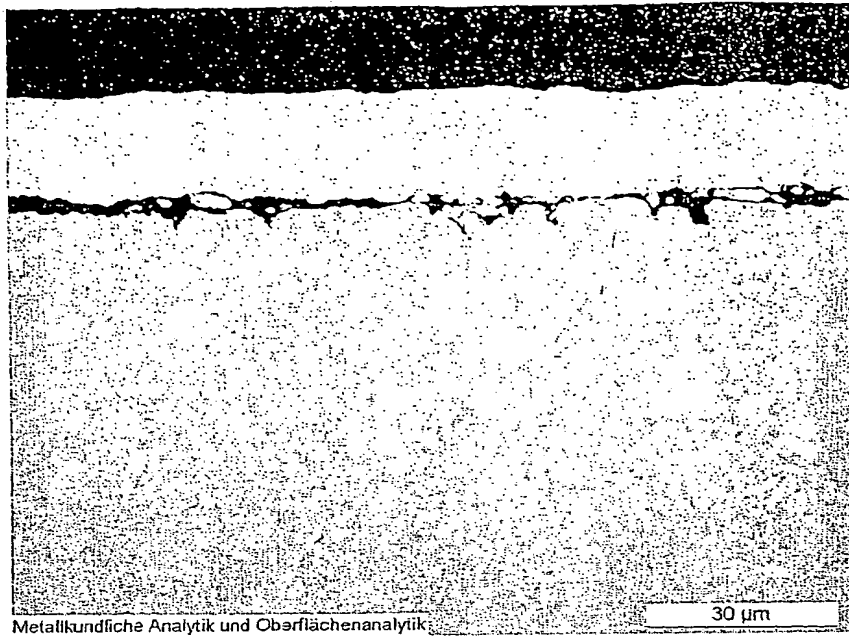


Fig. 8

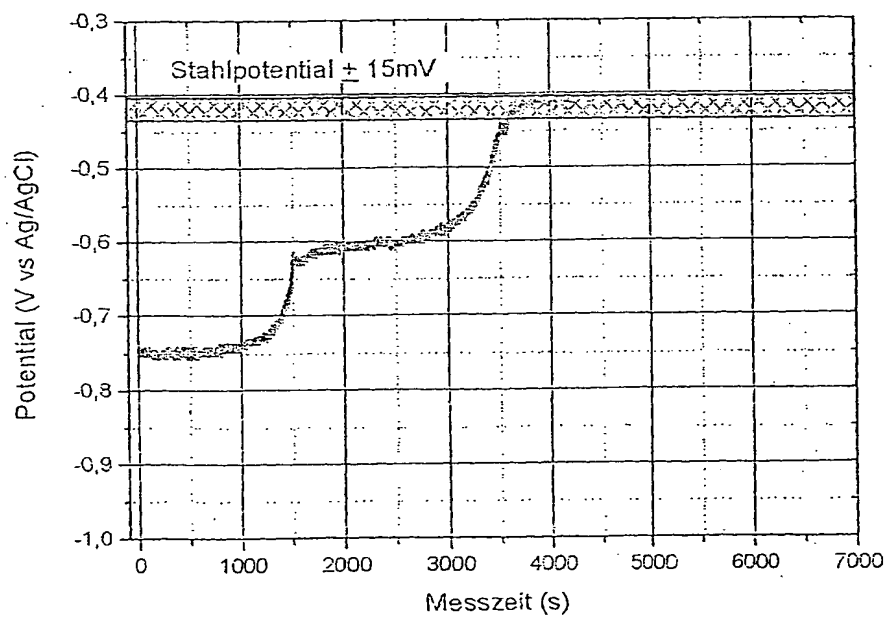


Fig. 9

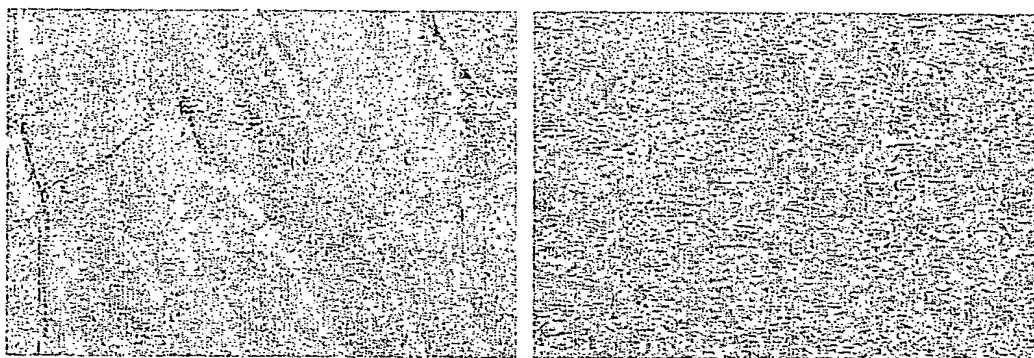


Fig. 10

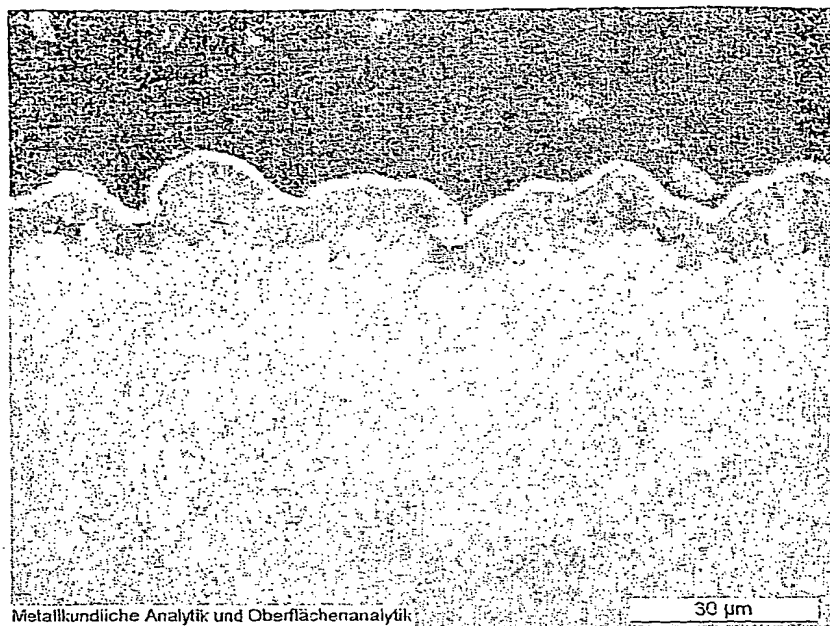


Fig. 11

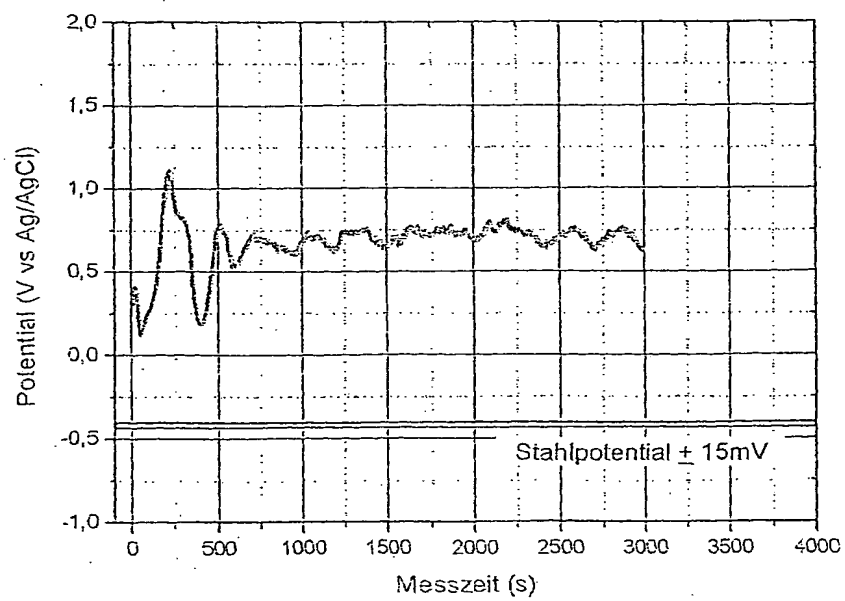


Fig. 12

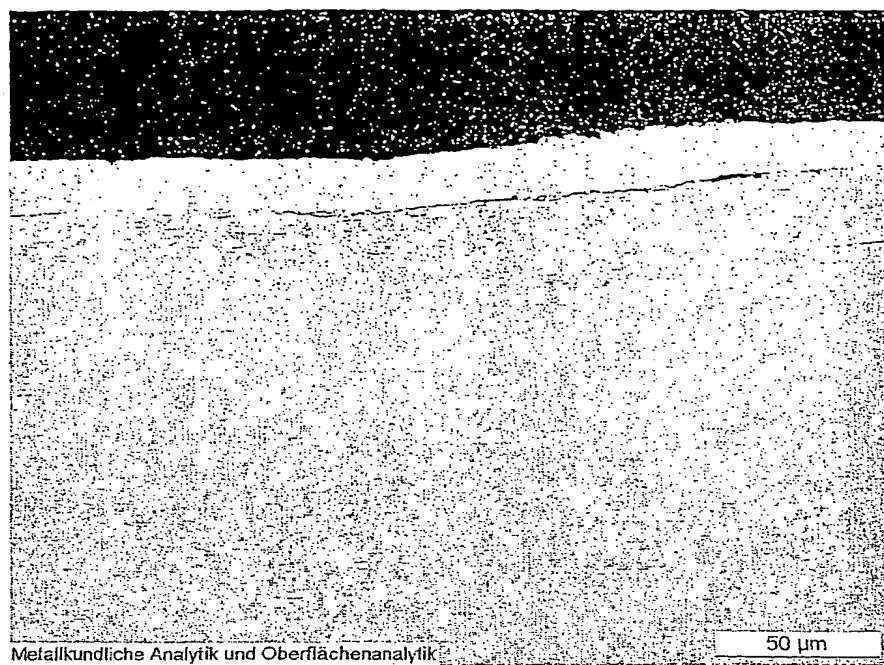


Fig. 13

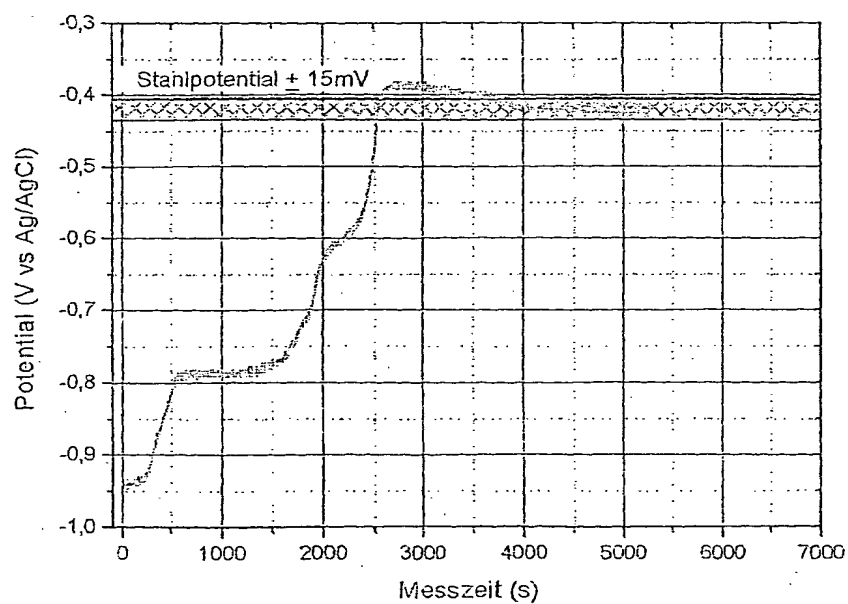


Fig. 14

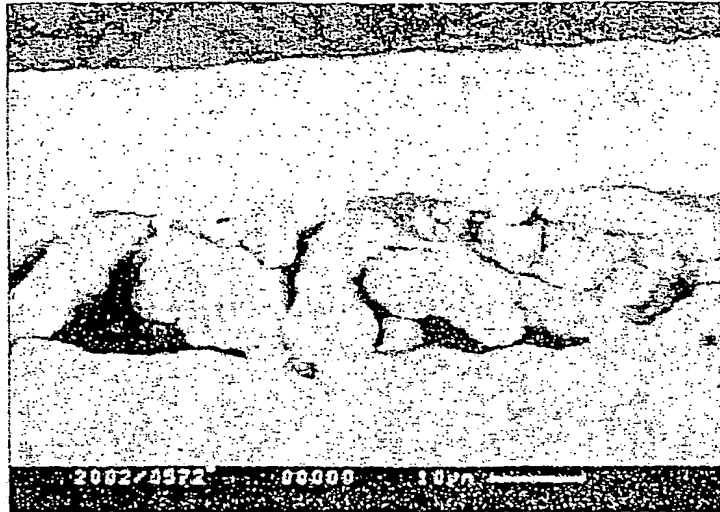


Fig. 15

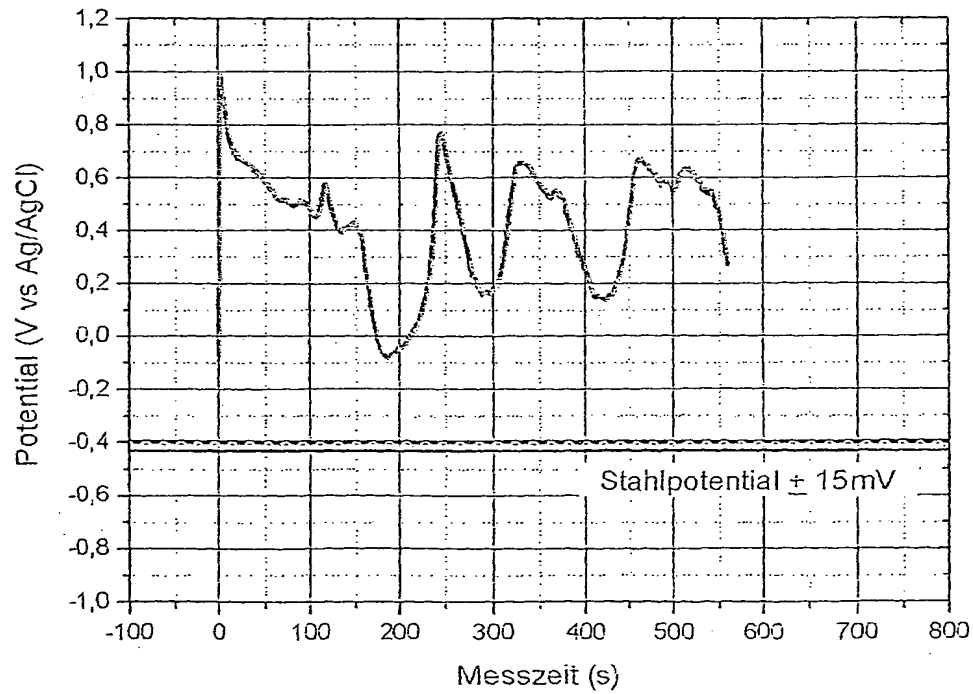


Fig. 16

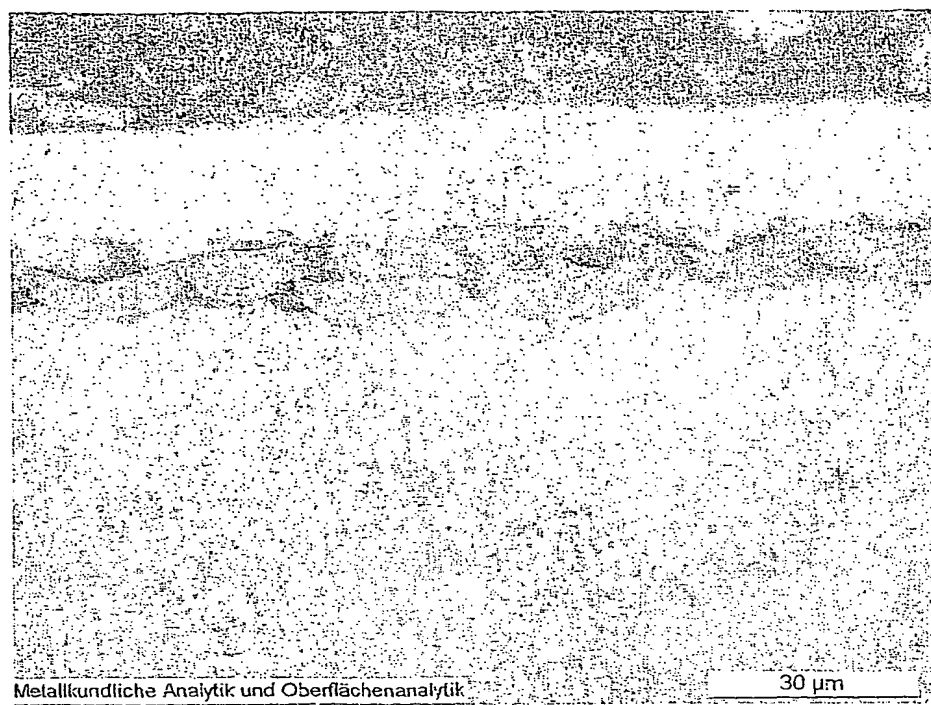


Fig. 17

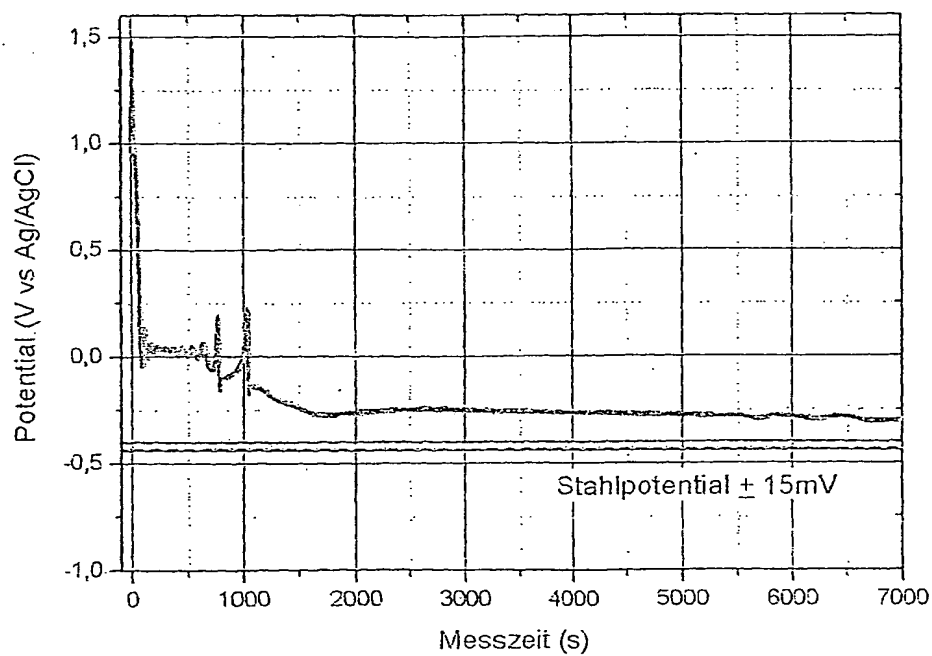


Fig.18

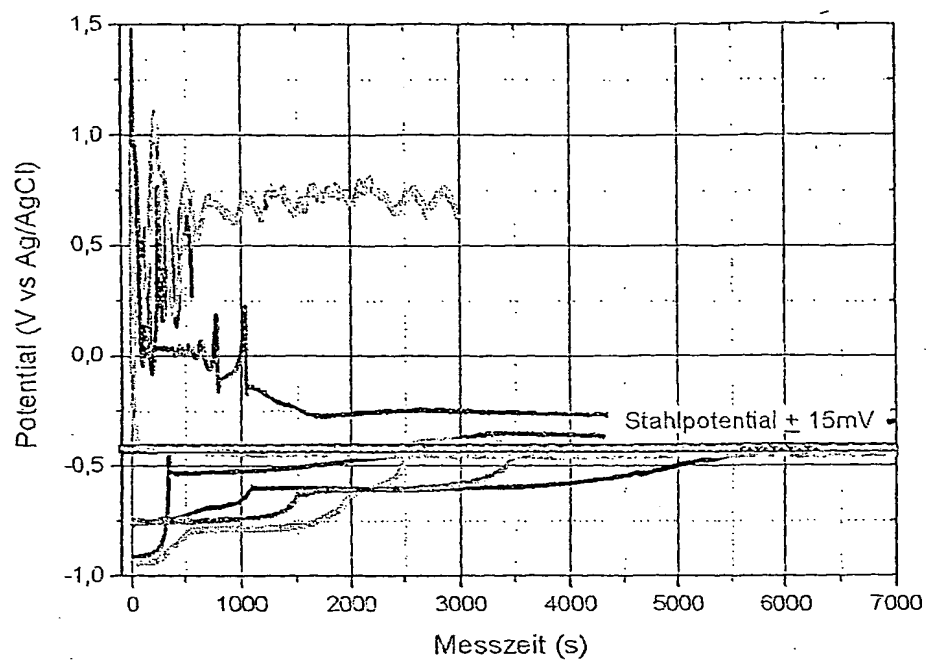


Fig. 19

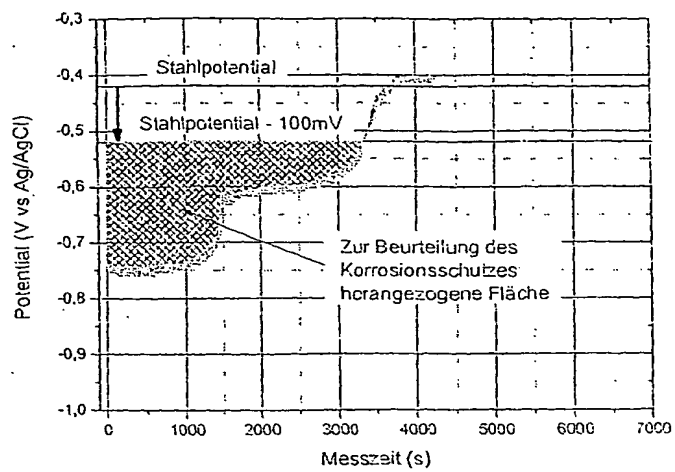


Fig. 20

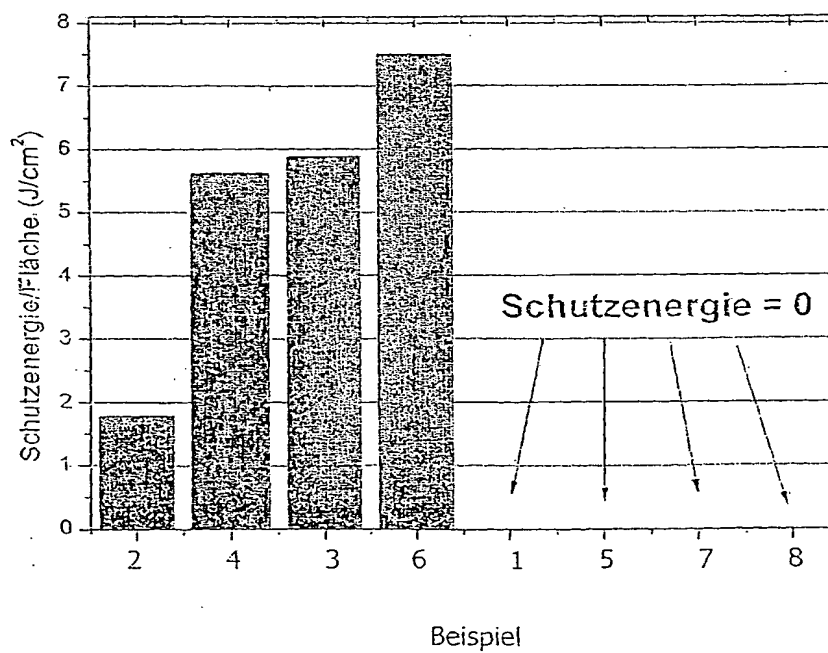


Fig. 21

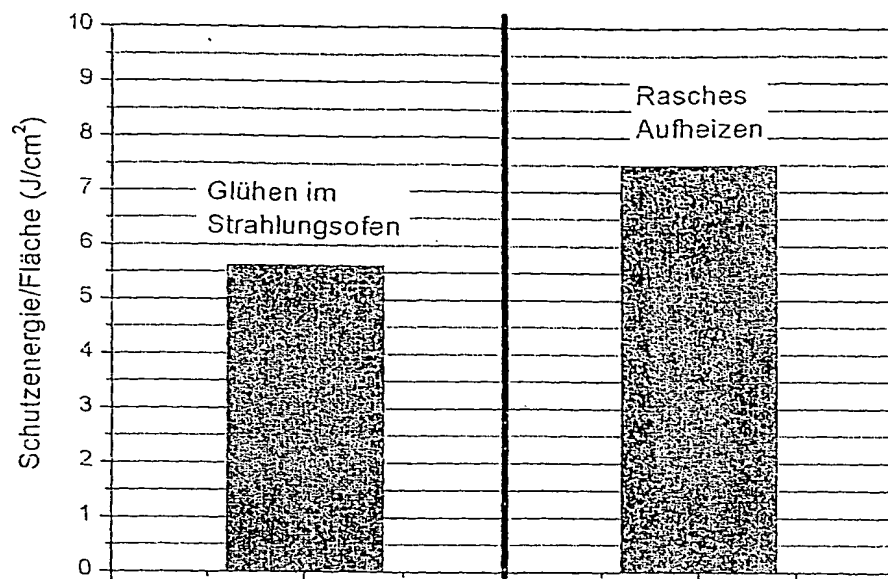


Fig. 22

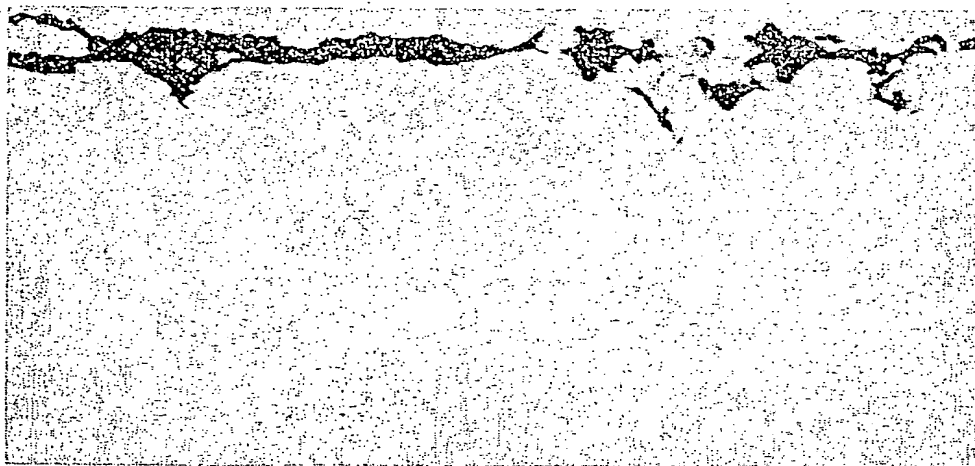


Fig. 23

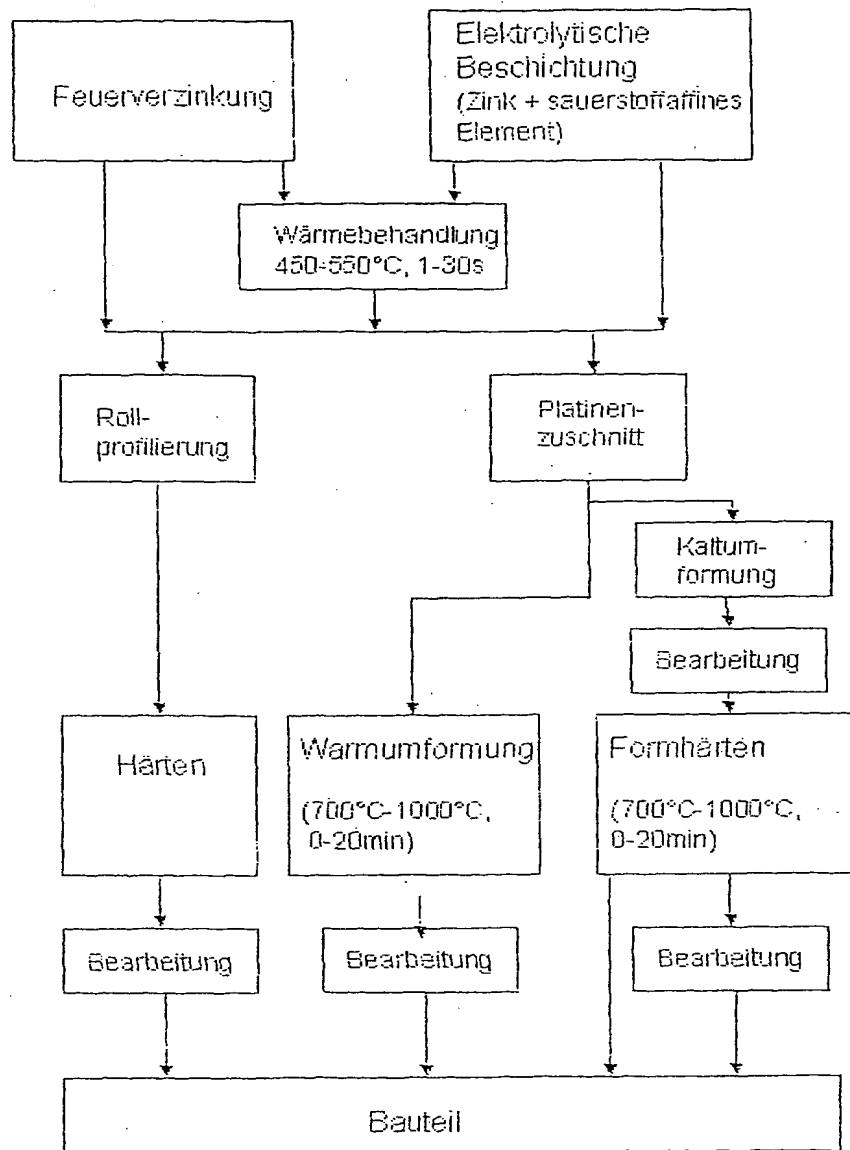


Fig. 24

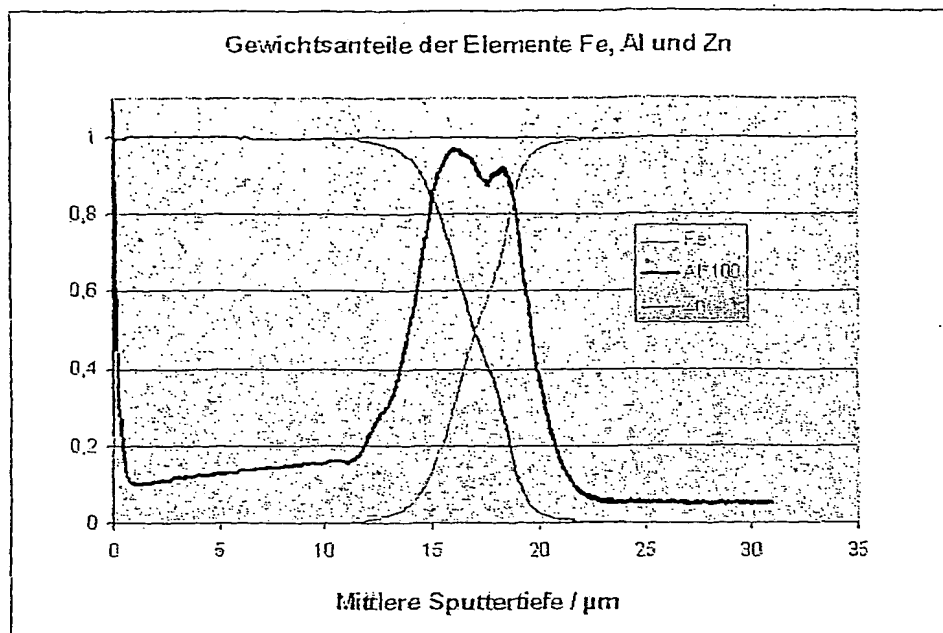


Fig. 25

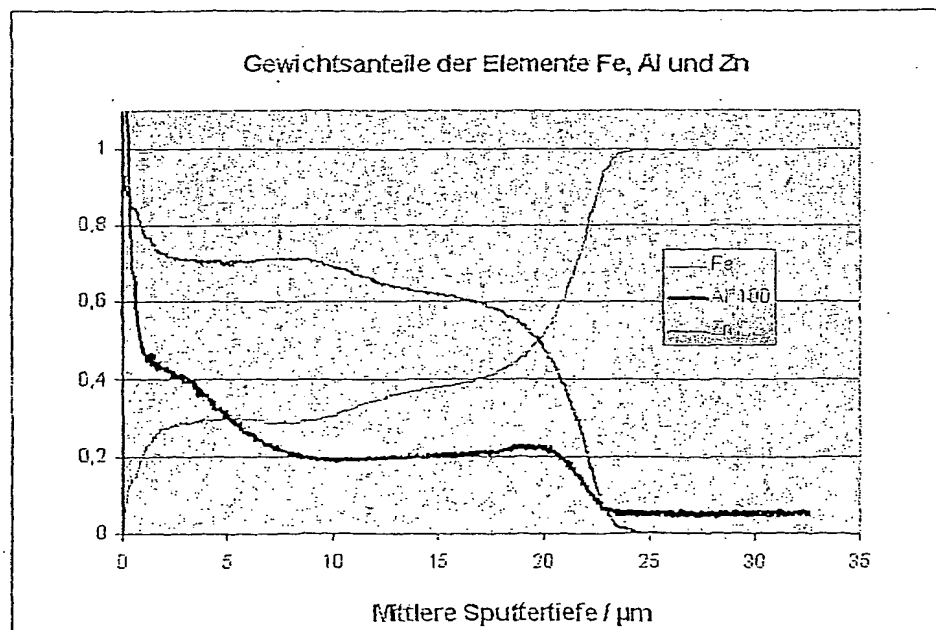


Fig. 26

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.